

10561



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN
CAMPO 1**

**“ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE SISTEMAS
DE Ti(IV)-Al(III)-H₂O PARA SU APLICACIÓN
EN EL DESARROLLO DE NUEVOS
MATERIALES”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(F I S I C O Q U Í M I C A)
P R E S E N T A :
VERÓNICA ALTAMIRANO LUGO**

**ASESORES:
DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ
DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ**

2803

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2000



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES-Cuautitlán
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "ESTUDIO DE ESPECIACION DE SISTEMAS DE Ti(IV)-Al(III)-H2O PARA SU APLICACION EN EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES".

que presenta el (la) alumno (a) VERONICA ALTAMIRANO LUGO

con número de cuenta 8819101-8 y número de expediente 100961021

para obtener el grado de MAESTRIA

EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

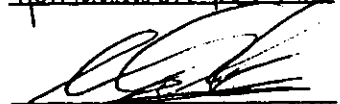
CUAUTITLAN IZCALLI a 12 de JUNIO del 2000

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente DR. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL 

Vocal DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO 

Secretario DRA. ADRIANA MORALES PEREZ 

Primer Suplente DR. CARLOS ANDRES GALAN VIDAL 

Segundo Suplente DRA. ALMA LUISA REVILLA VAZQUEZ 

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la maravillosa oportunidad de vivir.

A la Dra. Adriana Morales Pérez y al Dr. Alberto Rojas Hernández por la dirección del presente trabajo de tesis.

A los integrantes del jurado:

Dr. Juan Manuel Domínguez Esquivel

Dra. Suemi Rodríguez Romo

Dra. Adriana Morales Pérez

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez

Por sus acertados comentarios y aportaciones para el mejoramiento del presente trabajo.

Al M. en C. Julio César Botello Pozos, por todos los consejos y ayuda brindada durante el trabajo experimental y la escritura de esta tesis.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado durante los estudios de Maestría.

Al IMP y a la UAM-I por el apoyo económico otorgado a través del proyecto FIES-96-31-III.

A la sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán y muy en especial a la Q. M. Cecilia González Ibarra.

Muy en especial a mis profesores de la Maestría en Fisicoquímica y a la UNAM por el privilegio de pertenecer a ella.

Q. Verónica Altamirano Lugo

DEDICATORIAS

A las personas más importantes de mi vida:

Mis padres, Ana María Lugo Ortiz y Jorge Alberto Altamirano Luna.

Mis hermanos: Claudia, Patricia, Jorge David, Daniel, Ana Laura, Carlos Alberto.

Mi tía, Graciela Acevedo Ortiz.

Mi prima, Berenice Graciela Peralta Acevedo.

Por su apoyo y su amor, siempre incondicional y total.

A mis grandes amigos:

Ana L. Pérez Trujillo, Rodrigo T. Patiño Díaz, Víctor M. Escamilla Pérez, Odín A. Padilla Cadenas, Julio C. Botello Pozos, Víctor M. Vital Vaquier, Ana I. Bautista Villafañe, Elia Catalina León Arias, Rafael García Barrera, Adriana Rodríguez Hernández, y Ma. del Rosario Moya Hernández.

A mis compañeros de Maestría:

Yenelli Ruíz Flores y Juan Carlos Rueda Jackson

Con todo mi cariño

Vero ♥

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Investigación de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM y en el Laboratorio de Electroquímica de la UAM-Iztapalapa.

Los avances de este trabajo fueron presentados en el VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, Monterrey, 1999.

**“ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE SISTEMAS DE
Ti(IV)-Al(III)-H₂O PARA SU APLICACIÓN EN EL
DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES”**

ÍNDICE

Resumen	i
1. Introducción	1
Referencias	5
2. Antecedentes	6
2.1 Titanio	7
2.1.1 Propiedades generales	7
2.1.2 Hidrólisis del Ti(IV)	9
2.2 Aluminio	12
2.2.1 Propiedades generales	12
2.2.2 Hidrólisis del Al(III)	13
2.3 Sistema mixto Ti(IV)-Al(III)	15
2.3.1 Hidrólisis del sistema mixto Ti(IV)-Al(III)	15
Referencias	15
3. Objetivos	19
4. Metodología experimental	21
4.1 Equipo y materiales	22

4.2	Reactivos	23
4.3	Condiciones experimentales	24
4.3.1	Sistemas de Ti(IV)	24
4.3.2	Sistemas de Al(III)	25
4.3.3	Sistemas de Ti(IV)-Al(III)	26
4.4	Procedimiento general	27
5.	Resultados y discusión	29
5.1	Estudio del sistema Ti(IV)-H ₂ O	30
5.1.1	Estudio potenciométrico del sistema Ti(IV)-H ₂ O	30
5.1.2	Estudio espectrofotométrico del sistema Ti(IV)-H ₂ O	31
5.1.3	Resumen de resultados	46
5.2	Estudio del sistema Ti(IV)-Al(III)-H ₂ O	48
5.2.1	Estudio potenciométrico del sistema Ti(IV)-Al(III)-H ₂ O	48
5.2.2	Estudio espectrofotométrico del sistema Ti(IV)-Al(III)-H ₂ O	50
5.2.3	Resumen de resultados	80
	Referencias	81
6.	Conclusiones	83

6.1	Sistema Ti(IV)-H ₂ O	84
6.2	Sistema Ti(IV)-Al(III)-H ₂ O	85
Anexo 1. Corrección del pH		86
A1.1	Corrección del pH por eficiencia de celda	87
	Referencias	90
Anexo 2. Corrección de la absorbancia		92
A2.1	Corrección la absorbancia por dilución	93
	Referencia	94
Anexo 3. TRIANG y SQUAD		95
A3.1	TRIANG	96
A3.2	SQUAD	98
	Referencias	102
Anexo 4. Cálculo del ΔE_{gap}		103
A4.1	Definición de ΔE_{gap}	104
A4.2.1	Estimación rápida del ΔE_{gap}	105
A4.2.2	Cálculo preciso del ΔE_{gap}	107
	Referencias	110

RESUMEN

Las constantes de equilibrio son parámetros fisicoquímicos, que constituyen una información fundamental para una extensa variedad de disciplinas, debido a que permiten la interpretación de algunos aspectos de los sistemas químicos, así como la justificación y la optimización de técnicas y procesos relacionados. En este sentido resulta de gran importancia el cálculo de estos parámetros en sistemas como Ti(IV)-Al(III)-H₂O, debido a su relevante aplicación en la obtención de nuevos materiales de interés catalítico.

En el presente trabajo, se evidenció la formación de partículas de TiO₂ en los diferentes sistemas de trabajo, a partir de los datos espectrofotométricos. También se determinó el valor de la brecha de energía (ΔE_{gap}) promedio para TiO₂ cuyo valor fue de 3.34 ± 0.02 eV, característico de la fase *anatasa* del TiO₂, mostrándose la dependencia de este valor con respecto al pH del sistema.

También, se determinaron parámetros fisicoquímicos para los sistemas Ti(IV)-H₂O y Ti(IV)-Al(III)-H₂O, a partir de datos espectrofotométricos y potenciométricos y utilizando los programas computacionales TRIANG Y SQUAD. Estos parámetros fueron determinados a 25 ± 0.1 °C y a una fuerza iónica variable. Además, se

propuso un modelo químico independiente del pH, para la formación de una especie mixta de estequiometría $TiAl_2$.

Este trabajo se encuentra dividido en 6 capítulos que se describen brevemente a continuación:

INTRODUCCIÓN (Capítulo 1), en la que se presentan brevemente algunos aspectos generales sobre el estudio del titanio y aluminio en solución y su importancia para la síntesis de nuevos materiales.

ANTECEDENTES (Capítulo 2), en éste se describen algunas de las propiedades más importantes de los cationes estudiados, principalmente sobre la hidrólisis de los mismos.

OBJETIVOS (Capítulo 3), en éste capítulo se plantea el objetivo general y el objetivo particular de la tesis.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL (Capítulo 4), en éste capítulo primeramente se hace mención del equipo y reactivos empleados, así como de las condiciones de estudio y procedimientos seguidos para la obtención de los datos potenciométricos y espectrofotométricos para los diferentes sistemas estudiados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (Capítulo 5), en éste capítulo se presenta los datos determinados para cada uno de los sistemas, el tratamiento aplicado mediante los programas computacionales y el análisis de los resultados.

CONCLUSIONES (Capítulo 6), se presentan las conclusiones obtenidas en relación con los objetivos planteados y el análisis de resultados.

Se presentan, además, cuatro anexos: el **ANEXO 1** muestra el procedimiento matemático empleado para la corrección de los valores de pH obtenidos; en el **ANEXO 2** se incluye el procedimiento empleado para la corrección de los datos de absorbancia; el **ANEXO 3** presenta brevemente las características de los programas computacionales TRIANG Y SQUAD y finalmente en el **ANEXO 4** se describen brevemente algunas características de los semiconductores y el procedimiento matemático para la obtención de la brecha de energía (ΔE_{gap}) a partir de datos espectrofotométricos.

1. INTRODUCCIÓN

Algunos catalizadores sintéticos modernos se basan en tamices moleculares consistentes en zeolitas cristalinas sintéticas como son la mordenita y la faujasita en las cuales el ion sodio ha sido sustituido por un catión del Grupo VIII o un elemento del grupo de las tierras raras. Estos tamices moleculares intercambiados se mezclan con un aglutinante, moldeándose al tamaño y forma adecuados para preparar los gránulos catalíticos, los cuales tienen diámetros de 3 a 4 mm para unidades de lecho móvil y de 2 a 400 μm para unidades de lecho fluidizado [1].

En el proceso de cracking catalítico fluidizado (FCC), los vapores de petróleo calientes se mezclan con un catalizador sintético pulverizado, formándose un remolino que propicia un contacto íntimo entre la carga y el catalizador verificándose el cracking de las moléculas del petróleo. Se dice que el catalizador está fluidizado, pues la mezcla de polvo y vapores se comporta como si fuera un solo fluido [1].

Desde su aparición el proceso FCC ha sido el mayor productor y consumidor de servicios dentro del complejo esquema de la refinación del petróleo. Por tanto, un cambio en la eficiencia de una unidad de FCC puede tener un efecto significativo sobre la eficiencia global de la refinería [2].

Es importante destacar que el cambio en la eficiencia del proceso FCC requiere del desarrollo de *nuevos materiales* con propiedades catalíticas sobresalientes (elevada selectividad y rendimiento, alto grado de conversión).

Los estudios sobre *nuevos materiales* para FCC, han sido encaminados hacia la síntesis de óxidos mixtos tales como $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ mediante técnicas Sol - Gel, utilizando para ello diferentes alcóxidos metálicos y probando diferentes condiciones experimentales. Los óxidos mixtos obtenidos han mostrado una actividad catalítica comparable a la actividad de los catalizadores tradicionales [3, 4].

Actualmente, el desarrollo de nuevos materiales de interés catalítico se dirige a la síntesis de óxidos mixtos en soluciones acuosas utilizando compuestos metálicos inorgánicos en lugar de alcóxidos. Además, se pretende llegar a establecer una metodología de síntesis bajo condiciones experimentales que no sean el resultado de prueba y error, sino del conocimiento de las posibles reacciones entre las diferentes especies químicas presentes durante la síntesis.

Existen fases activas alternativas y económicas para el proceso FCC, tales como las arcillas pilareadas (PILC'S) las cuales presentan una menor

resistencia hidrotérmica a 750 °C (100% vapor H₂O), por lo que se requiere investigar acerca de los procedimientos para incrementar su resistencia hidrotérmica, por ejemplo mediante la intercalación de especies más estables tales como los pilares mixtos Al-Ti.

Algunas de las tendencias actuales en FCC son:

- 1) Comprensión del papel que juega el Al en la actividad catalítica.
- 2) Síntesis de fases activas de “poro grande”, a partir de PILC’S.
- 3) Diseño de nuevos materiales catalíticos para disminuir el envenenamiento por metales (Ni, V) de la fase activa.
- 4) Nuevos materiales catalíticos para la reducción de emisiones SO_x y NO_x a la atmósfera.

En este sentido, la motivación del estudio del sistema mixto Ti(IV)-Al(III)-H₂O es doble: por un lado la realización del estudio de especiación del sistema y por otro determinar las condiciones para la intercalación de polioxocaciones de Ti(IV) en la estructura laminar de las arcillas a fin de conseguir materiales porosos en el intervalo de 8-15 Å, con estabilidad hidrotérmica (750 °C, 100% vapor H₂O) y actividad catalítica derivada de la presencia de sitios activos.

En el presente trabajo se realizó el estudio de soluciones acuosas de $\text{AlCl}_3\text{-TiCl}_4$ utilizando métodos potenciométricos y espectrofotométricos para establecer las posibles especies presentes y los parámetros fisicoquímicos asociados a éstas.

Referencias

- [1] Kent, James A. *Manual de Riegel de Química Industrial*. CECSA. México. 1984. pp.447-449.
- [2] Moreno-Mayorga, Juan C., Anaycheta-Juárez, Jorge y Gamero-Melo, Procoro, *Rev. Soc. Quím. Méx.* , 41(1), 15-20, 1997.
- [3] Ramos-Galván, C. E., Domínguez, J. M., Sandoval-Robles, G., Castillo-Mares, A. y Nava E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , 431, 15-20, 1996.
- [4] A. Montoya, J. Meléndez-Hernández, J. M. Dominguez and G. Sandoval-Robles, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , 431, 337-342, 1996.

2. ANTECEDENTES

2.1 Titanio

El titanio es un elemento que comprende el 0.63% de la corteza terrestre, haciendo de éste el noveno elemento más abundante y el segundo elemento de transición más abundante (después del hierro). No obstante, sólo durante la última parte del siglo XX se ha aprovechado su potencial industrial debido a las dificultades implicadas en su extracción.

2.1.1. Propiedades generales

El Titanio (Ti) es el primer miembro de la serie de transición 3d y tiene cuatro electrones de valencia, $3d^24s^2$. El estado de oxidación más estable y a la vez el más común es Ti(IV); sin embargo, también existen compuestos en los cuales su estado de oxidación es menor (-I, 0, II, III) aunque éstos pueden ser fácilmente oxidados a Ti(IV) con aire, agua y otros agentes oxidantes. El número de coordinación más común del Titanio es seis, en configuración octaédrica. [1]

El óxido más importante del Titanio es el dióxido de titanio, TiO_2 . Tal óxido presenta tres fases cristalinas: rutilo (Figura 2.1), anatasa (Figura 2.2) y brookita, éstas dos últimas pueden convertirse en rutilo a elevadas

temperaturas. Todas ellas contienen átomos de Ti hexacoordinados, aunque en la anatasa y en la brookita los octaedros de los átomos de oxígeno se encuentran distorsionados. [1]

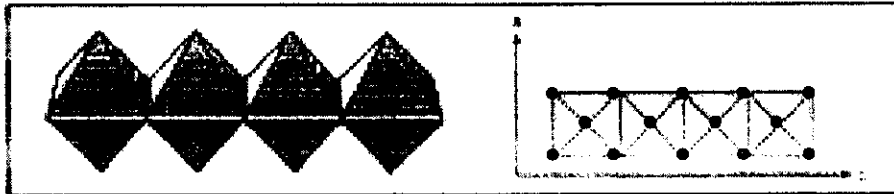


Figura 2.1. Estructura cristalina del $\text{TiO}_2(\text{s})$, *rutilo*: -●-Ti,-●-O

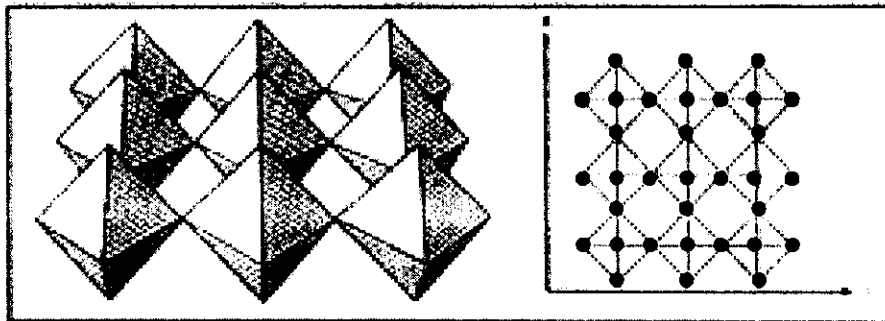
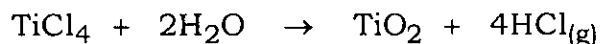


Figura 2.2. Estructura cristalina del $\text{TiO}_2(\text{s})$, *anatasa*: -●-Ti,-●-O

Las formas naturales del TiO_2 son comúnmente coloridas, debido a la presencia de impurezas pero el TiO_2 se puede sintetizar mediante la oxidación de TiCl_4 con oxígeno o por la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.

Los haluros más importantes del titanio son los tetrahaluros TiX_4 ($X=I, Cl, Br$). El $TiCl_4$ es un líquido incoloro y caústico (p.eb. $136^\circ C$, p.fus. $-2.3^\circ C$) el cual es el material de partida para la formación de la mayoría de los compuestos de titanio. El $TiCl_4$ se forma por el calentamiento de $Cl_2(g)$ con $TiO_2(s)$ en presencia de un agente reductor. El $TiCl_4$ despidе gases en contacto con el aire húmedo y se hidroliza vigorosamente en agua de acuerdo a la siguiente reacción:



2.1.2. Hidrólisis del Ti(IV)

Las reacciones de hidrólisis del titanio no se han aclarado todavía satisfactoriamente, pero, incluso a baja concentración el titanio se hidrolizará cuando el pH es mayor de 2. Algunos estudios en soluciones acuosas de Ti(IV) en $HClO_4$ 2M, coinciden en suponer la presencia de especies catiónicas doblemente cargadas. Sin embargo, no ha sido claro determinar si la especie predominante es TiO^{2+} o $Ti(OH)_2^{2+}$ [2].

No obstante, existe una fuerte evidencia de la presencia de la especie $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ en soluciones de HClO_4 a partir de estudios realizados con resinas de intercambio catiónico, al trabajar en el intervalo de 0.1M a 1.5M de HClO_4 [3].

En la Tabla 2.1 se muestran los diferentes modelos propuestos para la hidrólisis del sistema $\text{Ti}(\text{IV})\text{-H}_2\text{O}$. Como puede observarse, la discordancia existente entre las especies reportadas y las constantes asociadas es grande; poniendo de manifiesto la importancia de realizar un estudio sistemático sobre la especiación y la determinación de las constantes de hidrólisis del sistema.

Tabla 2.1. Modelos de constantes de formación globales (β) propuestos para la hidrólisis del sistema Ti(IV)-H₂O

Autor	Modelo	log β
Lobanou, et al. [4]	$Ti^{4+} + 4H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_4 + 4H^+$	-2.7
Mühlebach, et al. [5, 6] (espectrofotometría)	$Ti_2O_5^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)^{3-} + H^+$	-2.5
	$Ti_2O_5^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)_2^{4-} + 2H^+$	-4.58
	$Ti_2O_5^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)_3^{5-} + 3H^+$	-8.7
	$Ti_2O_5^{2+} + 4H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)_4^{6-} + 4H^+$	-14.3
	$Ti_2O_5^{2+} + 5H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)_5^{7-} + 5H^+$	-21.5
	$Ti_2O_5^{2+} + 6H_2O \Leftrightarrow Ti_2O_5(OH)_6^{8-} + 6H^+$	-30.0
Sheylanov, et al. [4]	$Ti^{4+} + H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)^{3+} + H^+$	0.15
	$Ti^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-0.12
	$Ti^{4+} + 3H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_3^+ + 3H^+$	-0.73
	$Ti^{4+} + 4H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_4 + 4H^+$	-0.94
Baes C. F. y Mesmer R.[3] (intercambio iónico)	$Ti(OH)_2^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_3^+ + H^+$	-2.3
	$Ti(OH)_2^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_4 + 2H^+$	-4.8
	$Ti(OH)_2^{2+} \Leftrightarrow TiO_{2(s)} + 2H^+$	0.5
R. L. Pecsok y E. F. Maverick [7] (polarografía)	$Ti^{4+} + H_2O \Leftrightarrow TiO^{2+} + 2H^+$	-22.15
	$TiO^{2+} + H_2O \Leftrightarrow TiO_2 + 2H^+$	-4
Navibanets, et al. [8]	$TiO^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Ti(OH)_4 + 2H^+$	-1.3

2.2. Aluminio

El aluminio es el metal más abundante sobre la corteza terrestre (7.5%), que se presenta sobre todo en forma de aluminosilicatos, cuya naturaleza inerte hace que el aluminio se obtenga en la industria por reducción electrolítica del Al_2O_3 proveniente de la bauxita. A causa de su baja densidad, el aluminio se emplea a menudo como material estructural, formando aleaciones con magnesio y algo de cobre y silicio para aumentar su dureza. Aunque el metal es muy activo, está protegido de la oxidación por una capa fina y transparente de óxido que se forma cuando el aluminio entra en contacto con aire o agua [9].

2.2.1. Propiedades generales

El aluminio (Al) es el primer metal del grupo IIIA de la tabla periódica. Tal como se espera de su configuración electrónica ns^2np^1 del nivel de valencia, su estado de oxidación más importante es 3+. La mayoría de los compuestos de los metales en el estado de oxidación 3+ son covalentes, sin embargo en agua los iones M^{3+} se estabilizan mediante hidratación [10].

2.2.2. Hidrólisis del Al(III)

La hidrólisis de aluminio ha sido estudiada desde hace ya mucho tiempo y existen por tanto, un amplio número de modelos químicos reportados en la literatura. Entre estos modelos químicos existe discordancia no sólo en las especies químicas involucradas sino además en las constantes de equilibrio asociadas (Tabla 2.2).

Desde 1993, nuestro grupo de investigación ha realizado extensos estudios de especiación para la determinación de las constantes de acidez del sistema Al(III)-H₂O, siendo el más reciente el de J. Botello [19]. En éste se utilizaron diversas técnicas experimentales en conjunto (potenciometría, conductimetría, RMN en sólidos y líquidos) y programas computacionales para la determinación de las constantes de acidez del sistema.

Tabla 2.2. Modelos de constantes propuestos para la hidrólisis del sistema Al(III)-H₂O.

Autor	Modelo	log β
Schoefield, R. K. y Taylor, A.W.[11]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-4.98
Ito y Yui N.[12]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.10
Aveston, J.[13]	$2Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-7.07(0.06)
	$13Al^{3+} + 32H_2O \Leftrightarrow Al_{13}(OH)_{32}^{7+} + 32H^+$	-104.5(0.06)
Baes, C. F. Y Mesmer, R.[14]	$2Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-7.45(0.17)
	$3Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-13.36(0.12)
	$14Al^{3+} + 34H_2O \Leftrightarrow Al_{14}(OH)_{34}^{8+} + 34H^+$	-110.45(0.06)
Frink, C. R. Y Peech, M.[15]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-4.96
	$2Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-7.16
	$6Al^{3+} + 15H_2O \Leftrightarrow Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-45.29
Öhman, L y Forsling, W.[16]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.52(0.04)
	$3Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-13.57(0.12)
	$13Al^{3+} + 32H_2O \Leftrightarrow Al_{13}(OH)_{32}^{7+} + 32H^+$	-109.2(0.12)
Brown, P y Sylva, R.[17]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.35(0.01)
	$Al^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-10.82(0.02)
	$3Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-13.13(0.005)
	$13Al^{3+} + 32H_2O \Leftrightarrow Al_{13}(OH)_{32}^{7+} + 32H^+$	-107.47(0.04)
Letterman, R. D. Y Asokelar, S. R.[18]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-4.4
	$14Al^{3+} + 34H_2O \Leftrightarrow Al_{14}(OH)_{34}^{8+} + 34H^+$	-103
Botello, J.[19]	$Al^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.29(0.04)
	$3Al^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	13.57(0.05)
	$13Al^{3+} + 32H_2O \Leftrightarrow Al_{13}(OH)_{32}^{7+} + 32H^+$	110.54(0.1)

Nota: los valores entre paréntesis corresponden a los valores de desviación estándar (σ)

asociados a las constantes de hidrólisis reportadas.

2.3. Sistema mixto Ti(IV)-Al(III)

2.3.1 Hidrólisis del sistema mixto Ti(IV)-Al(III)-H₂O

La hidrólisis y la especiación en solución acuosa del sistema Ti(IV)-Al(III), no ha sido estudiada. Sólo se cuenta con información referente a un estudio realizado por Kojima et al. [20], en el que a partir de mezclas de TiO₂ y Al se obtienen, por medios mecánicos, compuestos con enlaces Al-Ti y Al-O-Ti. Estos enlaces han sido elucidados empleando rayos X y RMN.

Referencias

- [1] Bruce King, R. *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Vol. 8. John Wiley & Sons. USA. 1994.
- [2] Ringbom, Anders. *Formación de complejos en química analítica*. Ed. Alhambra. España. 1979.

[3] Baes, Charles F and Mesmer, R. E. ***The Hydrolysis of cations***. Robert E. Krieger Publishing Company. USA. 1986.

[4] E. Högfeltd. ***Stability Constants of Metal ion-complexes***. Part A. Inorganic ligands. IUPAC. Chemical Data Series No. 21. Pergamon Press. USA.1982.

[5] J. Mühlebach, K. Müller and G. Schwarzenbach. ***Inorg. Chem.***, 9, 2381, 1970.

[6] G. Schwarzenbach and J. Mühlebach. ***Chimia***, 23,192,1969.

[7] Robert L. Pecsok and Emily F. Maverick. ***J. Am. Chem. Soc.***, 76, 358,1954.

[8] Sillén, L. G. ***Stability Constants of Metal-Ion Complexes***. The Chemical Society. Londres. 1971.

[9] Whitten, Kenneth W. ***Química General***. McGraw-Hill. México. 1990.

[10] Mortimer, Charles E. ***Química***. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1983.

- [11] Schoefield K. and A. W. Taylor. *J. Chem Soc.*, 4445.1954.
- [12] Ito and N. Yui. *Chem Abs.*, 48, 5613c, 1954.
- [13] Aveston J. *J. Chem Soc.*, 4438,1965.
- [14] Baes C. F. and Mesmer R. E. *Inor. Chem.*, 10(10), 2291, 1971.
- [15] Frink R. and Peech M. *Inor. Chem.*, 2(3),473, 1963.
- [16] Öhman O. and Forsling W. *Acta Chem Scan.*, A35, 795, 1981.
- [17] Brown P. and Sylva R. N. *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, 1968, 1985.
- [18] Letterman R. D. and Asokelar S. R. *Wat. Res.*, 24(8), 941, 1990.
- [19] Botello Pozos Julio C., *Determinación de las constantes de formación de algunas especies del sistema $Al(NO_3)_3-Ga(NO_3)_3-NaOH-H_2O$ por potenciometría y resonancia magnética multinuclear.* Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa. 1996.

[20] Kojima, Jumi; Isobe, Tetsuhiko; et. al. *J. of Alloys and Compounds*.
248(1-2), 52-58, 1997.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente trabajo es realizar el estudio sistemático del sistema mixto Ti(IV)-Al(III)-H₂O utilizando conjuntamente los métodos potenciométrico y espectrofotométrico, para la obtención de los parámetros fisicoquímicos relacionados con el sistema mediante programas computacionales.

Para alcanzar el OBJETIVO GENERAL, se requiere del estudio individual de los sistemas simples: Ti(IV)-H₂O y Al(III)-H₂O. Éste último ya ha sido ampliamente estudiado, por lo que sólo se plantean los siguientes

OBJETIVOS PARTICULARES:

- 1) Realizar el estudio de la hidrólisis del sistema Ti(IV)-H₂O, para determinar las especies presentes y calcular los parámetros fisicoquímicos asociados a ellas, aplicando los programas computacionales TRIANG Y SQUAD.
- 2) Una vez estudiados los componentes del sistema mixto por separado, realizar el estudio potenciométrico y espectrofotométrico de la mezcla Ti(IV)-Al(III)-H₂O para determinar los parámetros fisicoquímicos correspondientes.

4. METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

4.1. Equipo y materiales

La obtención de los datos potenciométricos fue realizada utilizando un pHmetro Corning Ion-Analyzer 250 y un pHmetro Mettler-Toledo MA235, utilizando un electrodo de vidrio combinado VWR.

Los datos espectrofotométricos se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 18, utilizando celdas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico y a una velocidad de barrido de 120 nm/min.

El control de la temperatura se llevó a cabo utilizando un baño termostatado MGW Lauda C 12 T1 y una celda de vidrio termostatada para contener la muestra.

Las valoraciones se realizaron utilizando micropipetas Finnpiette de 10, 50 y 100 μL .

4.2. Reactivos

El titanio fue obtenido a partir del TiCl_4 (TiCl_4 , 99.995%, Aldrich) y el aluminio a partir del AlCl_3 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.2%, Baker Analyzed). Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y descarbonatada por ebullición. Así mismo, durante la experimentación los sistemas de estudio se mantuvieron bajo burbujeo constante de nitrógeno (Nitrógeno ultra alta pureza, 99.999%, AGA).

Para la obtención de los datos potenciométricos el equipo fue calibrado utilizando soluciones buffer Hysel de $\text{pH}=7.000 \pm 0.010$ (25°C) y de $\text{pH}=4.010 \pm 0.010$ (25°C).

Se realizaron al menos tres valoraciones para cada uno de los sistemas, utilizando soluciones de HClO_4 preparadas a partir de HClO_4 , 70%, Baker Analyzed

4.3. Condiciones experimentales

Las valoraciones fueron realizadas manteniendo una temperatura constante de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, manteniendo un burbujeo constante de nitrógeno durante el experimento para evitar la carbonatación del sistema. La fuerza iónica (μ) de los sistemas fue variable.

Los datos espectrofotométricos fueron obtenidos en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 400nm.

4.3.1. Sistemas de Ti(IV)

Se preparó un sistema inicial de TiCl_4 de concentración total 10^{-2} M. A partir de éste se prepararon los diferentes sistemas empleados para este estudio (Tabla 4.1). Durante la preparación del sistema inicial se observó la aparición de partículas blancas, las cuales permanecieron sin disolverse al preparar los sistemas de concentración total menor.

Tabla 4.1. Concentraciones (mol/L) de Ti(IV)

[Ti(IV)]
10^{-4}
5×10^{-5}
10^{-5}

4.3.2. Sistemas de Al(III)

Se preparó una solución inicial de AlCl_3 de concentración 1M. A partir de ésta se prepararon las diferentes soluciones empleadas para el estudio (Tabla 4.2)

Tabla 4.2. Concentraciones (mol/L) de Al(III)

[Al(III)]
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}

4.3.3. Sistemas de Ti(IV)-Al(III)

Partiendo de las soluciones iniciales de TiCl_4 y AlCl_3 , se prepararon varios sistemas con diferentes relaciones de concentración de la mezcla Ti(IV)-Al(III). (Tabla 4.3)

Tabla 4.3. Relaciones de concentración (mol/L) de la mezcla Ti(IV)-Al(III)

[Ti(IV)] / [Al(III)]
$10^{-4} / 10^{-1}$
$10^{-4} / 10^{-2}$
$10^{-4} / 10^{-3}$
$10^{-4} / 10^{-4}$
$2 \times 10^{-4} / 10^{-1}$
$3 \times 10^{-4} / 10^{-1}$
$5 \times 10^{-4} / 10^{-1}$

4.4. Procedimiento general

Se tomó una alícuota de 25 mL de la solución de Ti(IV), Al(III) o de la mezcla Ti(IV)-Al(III) y se vertió en la celda termostatada, esperando alcanzar la temperatura de 25°C. Entonces se registraron los valores de pH y el potencial, E (para la corrección de los valores de pH) y se obtuvo el espectro de absorción inicial de la muestra. Se comenzó entonces con la valoración haciendo adiciones de 100µL de HClO₄ registrando a cada una de éstas los valores de pH, E y el espectro de absorción UV/VIS. Estas mediciones se efectuaron cuando el valor de pH registrado mostraba un comportamiento estable, aproximadamente 5 minutos después de que se realizaba la adición del HClO₄. Para la obtención de todos los espectros de absorción se utilizó como blanco el agua desionizada utilizada en la preparación de las soluciones.

Una vez obtenidos los datos potenciométricos se procedió a la corrección de los valores de pH obtenidos por eficiencia de la celda considerando un comportamiento Nernstiano del pH en función del potencial (Ver Anexo 1). Todos los datos espectrofotométricos a su vez, fueron corregidos por dilución (Ver Anexo 2) para su posterior tratamiento con los programas computacionales TRIANG Y SQUAD.

En la Figura 4.1 se muestra esquemáticamente el procedimiento general descrito anteriormente.

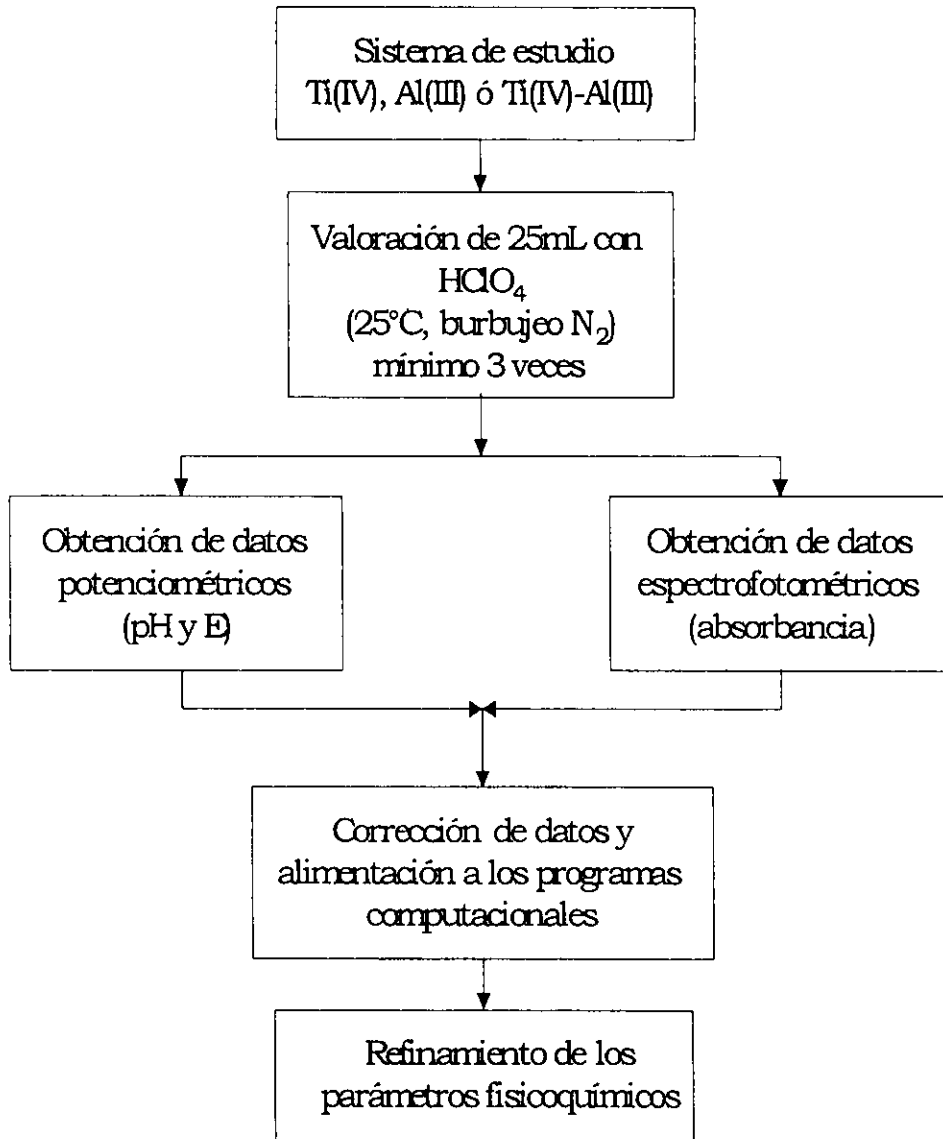


Figura 4.1. Esquema del procedimiento general

5. RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

5.1. Estudio del sistema Ti(IV)-H₂O

5.1.1. Estudio potenciométrico del sistema Ti(IV)-H₂O

Los resultados de las valoraciones realizadas para cada uno de los sistemas de Ti(IV) se muestran en la Figura 5.1. Se observa en estas curvas de valoración que la primera adición de ácido al sistema provoca un decremento importante en el pH del sistema, lo cual hace pensar que las especies químicas presentes inicialmente se transforman inmediatamente en otras observándose, además, conforme aumenta el volumen de ácido agregado las curvas muestran una tendencia del pH a permanecer constante. No obstante la gran cantidad de ácido agregado a los sistemas no fue posible apreciar a simple vista la disolución de las pequeñas partículas presentes en los sistemas.

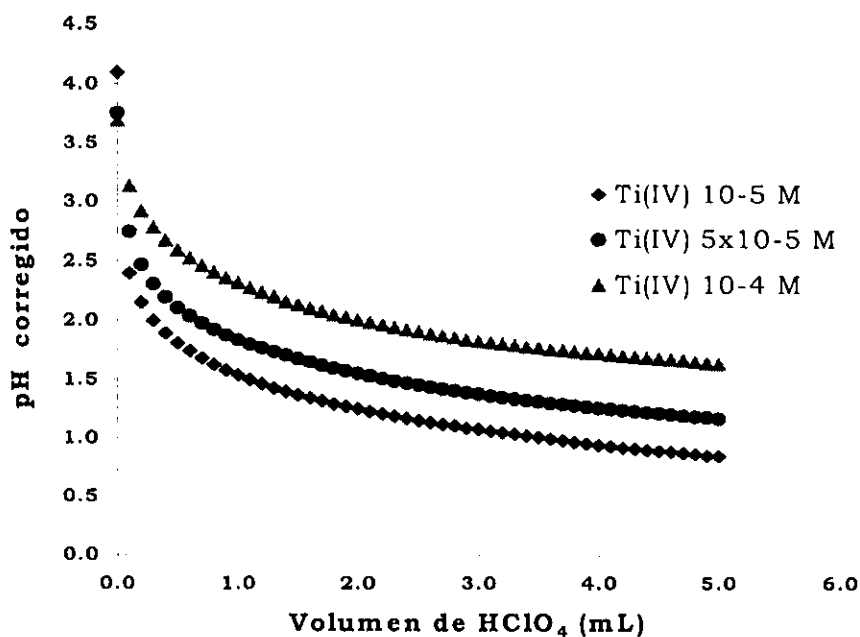
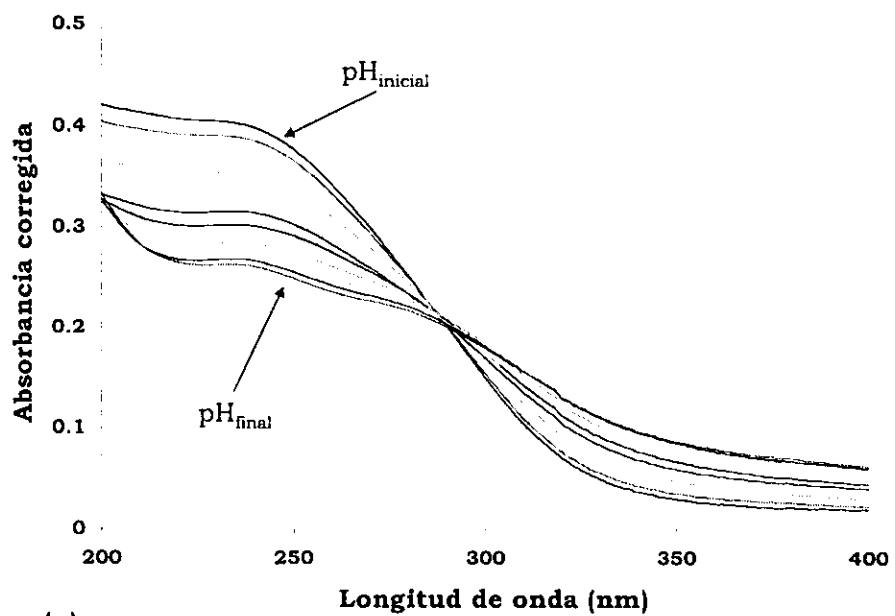


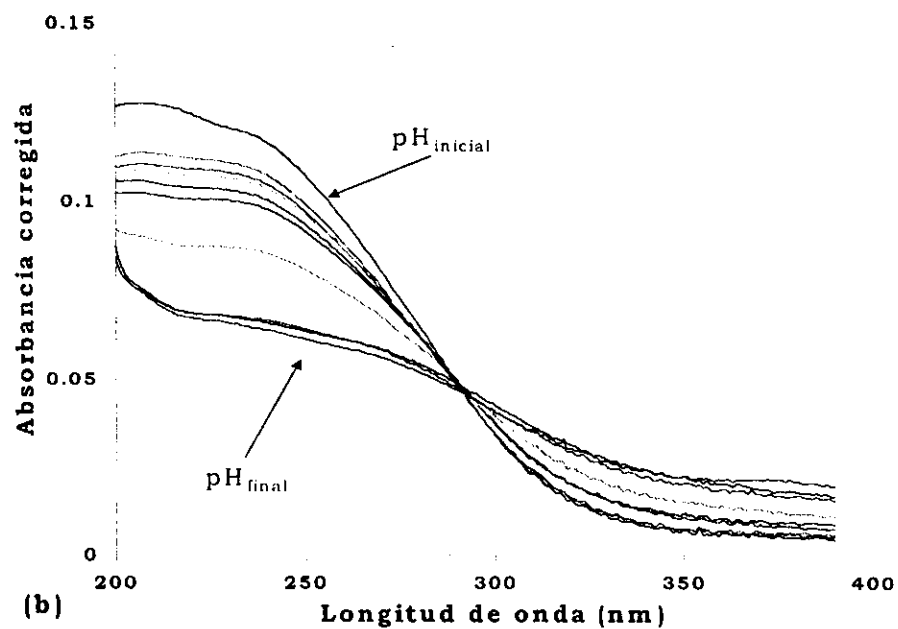
Figura 5.1. Curvas de valoración con HClO_4 para los diferentes sistemas $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

5.1.2. Estudio espectrofotométrico del sistema $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}$

Los espectros de absorción obtenidos durante las valoraciones de los diferentes sistemas de Ti(IV) se presentan en las Figuras 5.2. En ellas se puede apreciar que la absorbancia del sistema $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}$ se incrementa con la concentración del mismo. Se observa también que la absorbancia de las distintas soluciones en la región comprendida entre 200 y 300 nm decrece conforme el pH del sistema disminuye.



(a)



(b)

Figura 5.2. Espectros de absorción de los diferentes sistemas de Ti(IV): (a)

[Ti(IV)] = 1×10^{-4} M. pH_{inicial} = 3.585 y pH_{final} = 1.218, (b) [Ti(IV)] = 5×10^{-5} M.

pH_{inicial} = 3.753 y pH_{final} = 1.170. T = 25°C. (Continúa).

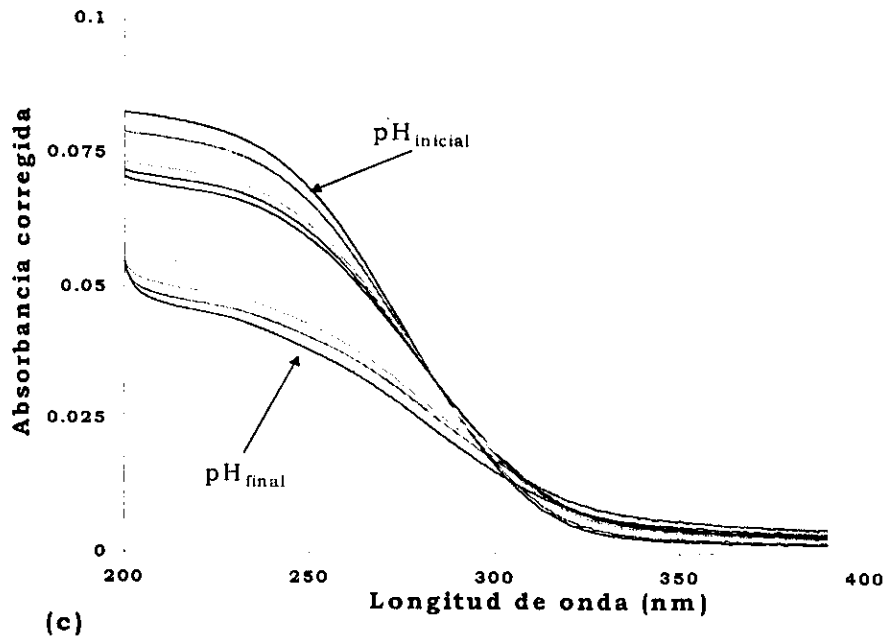


Figura 5.2.(Continuación). Espectros de absorción de los diferentes sistemas de Ti(IV): **(c)** $[Ti(IV)] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. $pH_{inicial} = 4.096$ y $pH_{final} = 0.846$.

$T = 25^\circ\text{C}$.

El análisis visual de los espectros de absorción presentados anteriormente nos conduce a observar un primer conjunto de espectros de absorción formando un punto isobéptico (P.I.), localizado en 290 nm (Figura 5.3.a). Este P.I. es evidencia de la existencia de un equilibrio químico en el sistema. Se observa además que cuando el pH del sistema es inferior a 2.3, existe el rompimiento del P.I. (Figura 5.3.b), lo cual implica la existencia de otro equilibrio químico diferente.

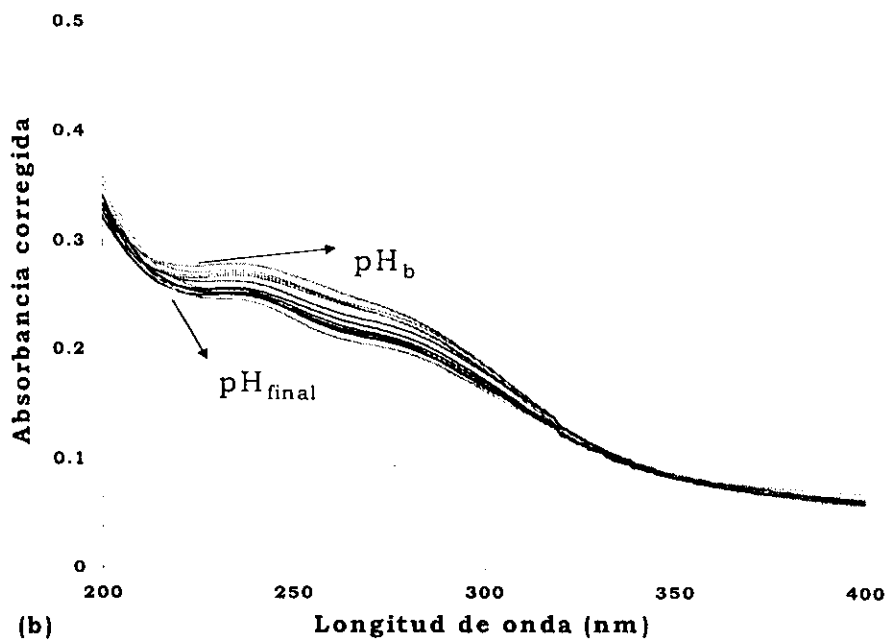
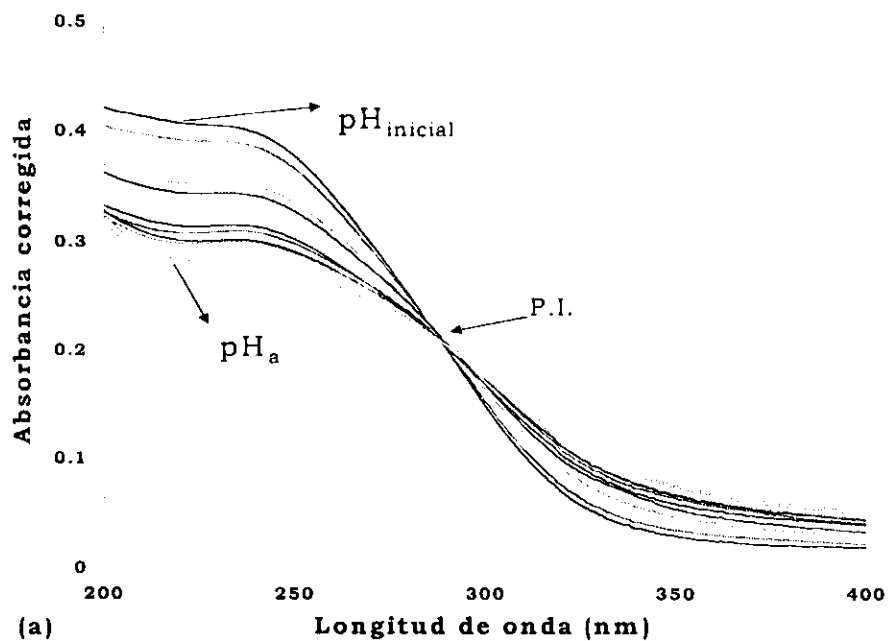


Figura 5.3. Espectros de absorción del sistema $[\text{Ti(IV)}]=1 \times 10^{-4} \text{ M}$: **(a)** espectros que forman parte del punto isobéptico, $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.586$ y $\text{pH}_{\text{a}}=2.288$. **(b)** espectros fuera del punto isobéptico, $\text{pH}_{\text{b}}=2.196$ y $\text{pH}_{\text{final}}=1.218$. $T=25^{\circ}\text{C}$.

5. Resultados y discusión

Los datos de absorbancia corregidos por dilución (ver Anexo 2) fueron alimentados al programa TRIANG ¹ para estimar el número de especies que absorben radiación electromagnética en los diferentes sistemas estudiados. Los valores estimados de ΔT ² que se alimentaron a TRIANG se encuentran entre 0.005 y 0.01. En la Tabla 5.1 se encuentran los resultados obtenidos mediante el programa TRIANG para los sistemas de Ti(IV).

Tabla 5.1. Resultados obtenidos mediante el programa TRIANG para los diferentes sistemas de Ti(IV)-H₂O ($200 \leq \lambda \leq 356$ nm).

Error en T (ΔT)	Número de especies que absorben radiación		
	[Ti(IV)]= 1×10^{-5} M	[Ti(IV)]= 5×10^{-5} M	[Ti(IV)]= 1×10^{-4} M
0.005	2	3	3
0.006	2	3	3
0.007	2	3	3
0.008	2	2	3
0.009	2	2	3
0.01	1	2	2

¹TRIANG es un programa computacional que estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en un sistema, considerando el error en las lecturas de transmitancia (ΔT). Para más detalles ver Anexo 3.

Se observa que en el intervalo de ΔT entre 0.006 y 0.009 el número de especies que absorben radiación electromagnética se encuentra comprendido entre dos y tres. Éstas pueden asociarse en un primer análisis, a dos de las especies en solución reportadas por Baes : $Ti(OH)_2^{2+}$ y $Ti(OH)_3^+$ reportadas por Baes (Tabla 2.1), dado que el pH no llega a ser tan básico como para favorecer la formación de la especie $Ti(OH)_4$.

Una vez estimado el número de especies absorbentes en los sistemas de Ti(IV), se procedió a alimentar los mismos datos de absorbancia corregida al programa computacional SQUAD ³.

En un primer intento para refinar los parámetros termodinámicos de hidrólisis del sistema, se propusieron diferentes modelos químicos, involucrando especies monoméricas y polinucleares de Ti(IV), de acuerdo a los modelos químicos reportados en la literatura (ver Tabla 2.1). No obstante, los parámetros refinados, presentaron desviaciones estándar (σ) elevadas y al realizar la simulación de los espectros de absorción a partir de la información refinada por SQUAD, se encontró que no eran

² ΔT es el error en la transmitancia de los espectros, el cual depende entre otros factores del error instrumental y del error volumétrico. Para más detalles ver Anexo 3.

³ SQUAD es un programa diseñado para el refinamiento de constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y composición química del sistema. Para más detalles ver Anexo 3.

reproducibles los espectros de absorción experimentales. Hasta este punto del tratamiento de los resultados, no se consideró la presencia de las pequeñas partículas presentes en los sistemas de estudio, ya que si bien se esperaba que se tratara de partículas de TiO_2 (de acuerdo a la reacción de hidrólisis del TiCl_4 presentada en el capítulo 2), no se tenían las pruebas experimentales suficientes para confirmarlo.

Revisando la información publicada acerca de la obtención y caracterización de partículas de $\text{TiO}_2(\text{s})$ a partir de soluciones de $\text{Ti}(\text{IV})$ [3, 4, 5] se encontró que Kormann et. al. [6] reportaron la preparación y la caracterización de pequeñas partículas ($\phi < 3\text{nm}$) de TiO_2 a partir de soluciones coloidales acuosas de TiCl_4 , demostrando además que las partículas formadas corresponden a la fase *anatasa* del TiO_2 .

Teniendo como antecedente la información anterior y dado que nuestro estudio se basa en sistemas acuosos de TiCl_4 con partículas suspendidas, se decidió demostrar teóricamente la posibilidad de que tales partículas fueran TiO_2 . Para esto se construyó un Diagrama de Existencia Predominio (DEP) [7] del sistema $\text{Ti}(\text{IV})\text{-H}_2\text{O}$, utilizando el modelo propuesto por Baes y Mesmer (Tabla 2.1), debido a que es el único que presenta la constante de formación de la especie $\text{TiO}_2(\text{s})$ a partir de especies en sistema. El DEP se presenta en la Figura 5.4.

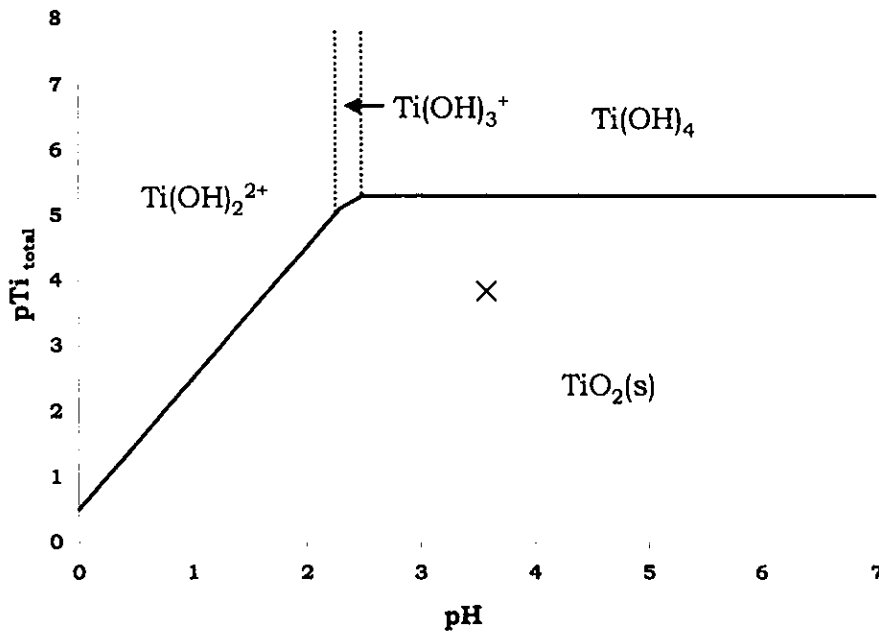


Figura 5.4. DEP para el sistema Ti(IV)-H₂O, -X- indica las condiciones iniciales para una sistema de Ti(IV) de concentración $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ($\text{pH}_{\text{inicial}}=3.585$ y $\text{pTi}_{\text{total}}=4.0$).

Como se observa en la Figura 5.4 bajo las condiciones experimentales propuestas para este estudio, la especie TiO₂(s) coexiste con las especies solubles, pudiendo ser la razón de los elevados valores de la desviación estándar (σ) en los parámetros fisicoquímicos refinados, ya que el programa SQUAD realiza el balance de materia del sistema para el refinamiento.

Kormann et. al. [6], presentaron además, el espectro de absorción de las soluciones coloidales de TiO_2 (en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 y 400 nm) obtenidas a partir de la hidrólisis de TiCl_4 (Figura 5.5). Este espectro presenta una gran similitud con los espectros de absorción obtenidos en este trabajo, sobre todo con aquellos espectros experimentales que forman parte del P.I. (Figura 5.3.a). Lo anterior refuerza la hipótesis de la presencia de partículas de TiO_2 en los sistemas de estudio.

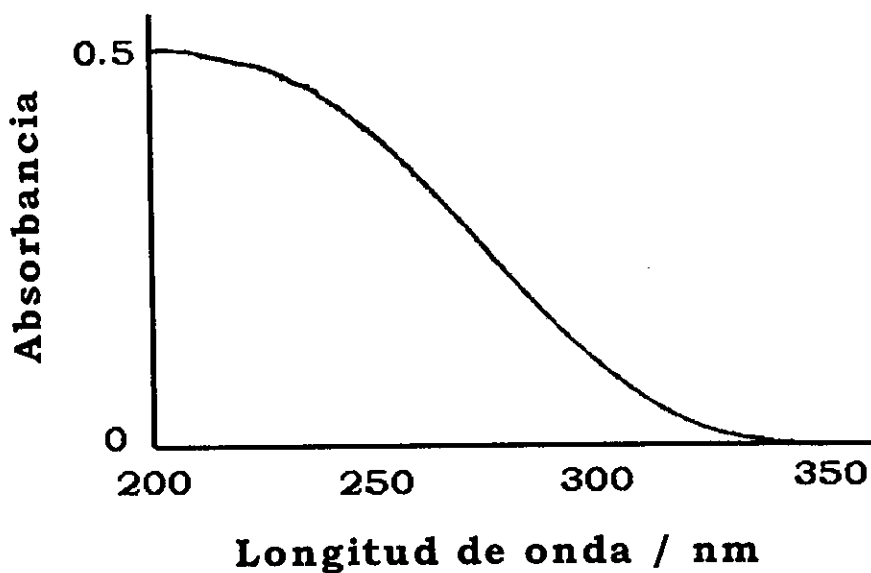


Figura 5.5. Espectro de absorción de TiO_2 coloidal, obtenido de la hidrólisis de TiCl_4 1×10^{-4} M (Tomado de Kormann, et. al. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5196-5201)

5. Resultados y discusión

Continuando con el tratamiento de los resultados se alimentó de nueva cuenta el programa computacional SQUAD con los espectros de absorción considerando la información discutida en párrafos anteriores. De esta manera se supuso que el primer espectro de absorción de los sistemas de Ti(IV) correspondía a la absorción de la especie TiO_2 y no a otras especies químicas solubles de titanio, ya que no se había agregado ninguna cantidad de ácido. De esta manera y, considerando que todo el titanio del sistema se encontraba formando TiO_2 , se estimó un coeficiente de absorptividad de esta especie (Figura 5.6), el cual se alimentó al programa SQUAD para realizar el refinamiento de los parámetros termodinámicos del sistema Ti(IV)- H_2O .

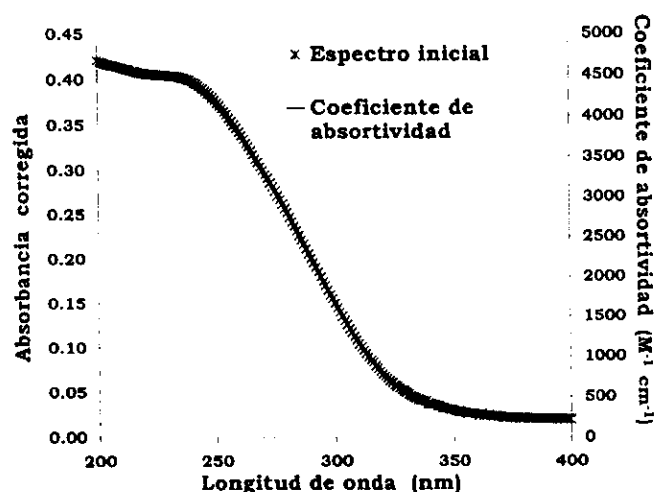


Figura 5.6. Espectro de absorción inicial del sistema de Ti(IV) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (*).

En el eje secundario se muestra el coeficiente de absorptividad estimado para el mismo sistema (-).

5. Resultados y discusión

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados correspondientes al mejor refinamiento obtenido con SQUAD a partir de los datos espectrofotométricos de los diferentes sistemas de Ti(IV). El modelo establece la formación inicial de la especie TiO_2 y la sucesiva protonación para la formación de las especies $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ y $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$.

Tabla 5.2. Resultados obtenidos mediante el programa SQUAD para el sistema de Ti(IV)-H₂O ($200 \leq \lambda \leq 356$ nm)

MODELO	log β	σ
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	3.811	0.023
$\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	7.535	0.068
$U = 4.165 \times 10^{-2}$, $\sigma_{\text{abs}} = 6.888 \times 10^{-3}$		
$T = 25^\circ\text{C}$, $\mu = \text{var.}$		

Para evaluar el modelo de hidrólisis refinado, se realizó el ajuste de los espectros de absorción partiendo de los parámetros fisicoquímicos obtenidos por SQUAD. La comparación entre espectros simulados y experimentales se realizó graficando en un mismo espacio el primer espectro experimental con el espectro simulado cuyo valor de pH corresponde al valor de pH experimental. De la misma manera, se realizó con el último de los espectros experimentales. En la Figura 5.7. se muestra

5. Resultados y discusión

esta comparación para sistema de Ti(IV) cuya concentración total fue 1×10^{-4} M. En ella se puede observar que el modelo propuesto reproduce la información experimental.

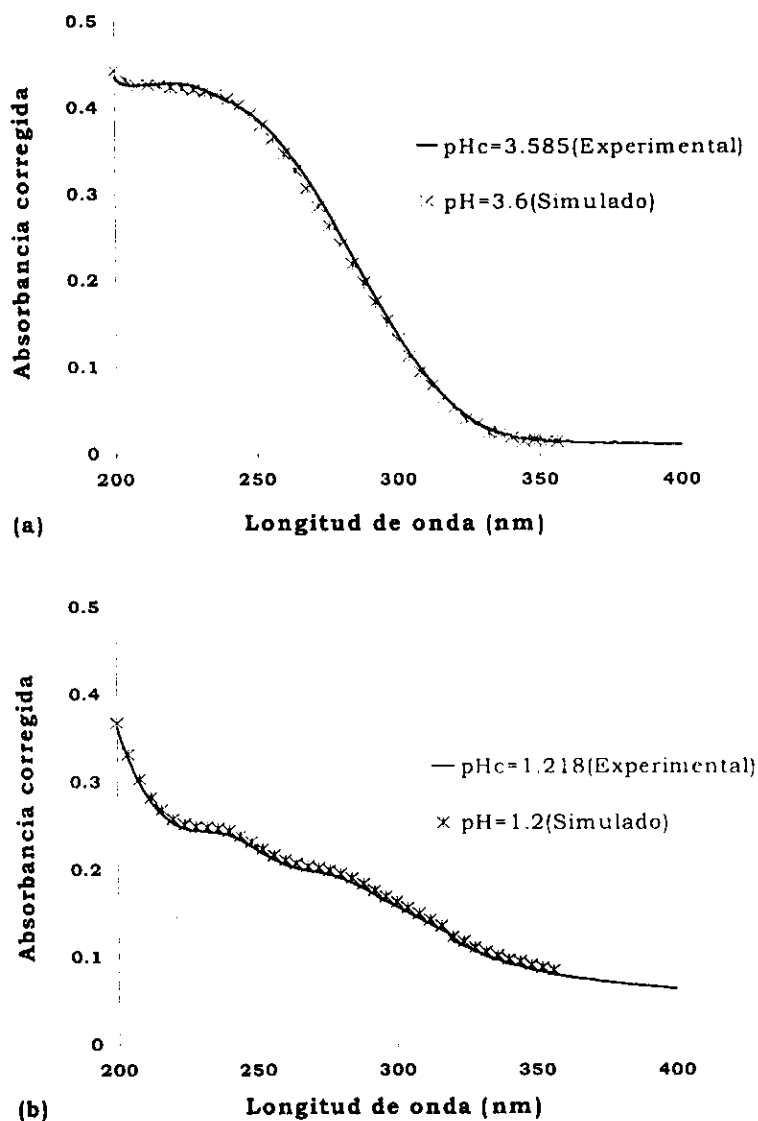


Figura 5.7. Comparación entre espectros de absorción simulados y experimentales: (a) espectro de absorción al pH inicial, (b) espectros de absorción al pH final. (Sistema de Ti(IV) 1×10^{-4} M).

El modelo químico obtenido en este trabajo fue propuesto bajo la hipótesis de que las partículas suspendidas en los sistemas corresponden a TiO_2 (en su fase *anatasa*), la cual se encontraba apoyada en investigaciones realizadas con sistemas de TiO_2 . Se sabe que el TiO_2 (sólido o en solución coloidal) presenta propiedades semiconductoras y fotocatalíticas pudiendo caracterizarse mediante su valor de ΔE_{gap} ⁴ ya que cuando se encuentra en la fase *anatasa* tiene un $\Delta E_{\text{gap}}=3.2$ eV ($\Delta E_{\text{gap}}=3.35$ eV, en sistema coloidal) y si se encuentra como *rutilo* $\Delta E_{\text{gap}}=3.0$ eV [8]. Si se determina el valor de ΔE_{gap} a partir de los datos espectrofotométricos disponibles, se puede establecer si las partículas en el sistema corresponden a la fase *anatasa* o *rutilo*. Para lo anterior se realizó el cálculo de ΔE_{gap} del TiO_2 formado en los diferentes sistemas de Ti(IV), utilizando la información del primer espectro de absorción de cada uno. El procedimiento utilizado para tal fin se encuentra detallado en el Anexo 4.

La Tabla 5.3 presenta los valores obtenidos de ΔE_{gap} para los diferentes sistemas de trabajo, su correspondiente desviación estándar (σ)

⁴ ΔE_{gap} , *energy gap* (banda o brecha de energía). Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción que debe adquirir un portador para transferir carga.

5. Resultados y discusión

y el coeficiente de variación ($\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$). Estos valores concuerdan con el valor característico de la fase *anatasa* del TiO_2 [8].

Tabla 5.3. Valores de ΔE_{gap} (eV) obtenidos para diferentes sistemas de TiCl_4 , a partir del primer espectro de absorción

ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	Coeficiente de variación ($\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$)	[Ti(IV)]	pH inicial
3.47	0.03	0.01	5×10^{-4} M	2.930
3.34	0.02	0.01	10^{-4} M	3.593
3.42	0.06	0.02	5×10^{-5} M	3.567
3.48	0.05	0.01	10^{-5} M	3.753

El valor de ΔE_{gap} promedio calculado para TiO_2 en este trabajo es igual a 3.41 ± 0.02 eV.

Por otra parte, se aplicó el mismo tratamiento para la obtención de ΔE_{gap} a partir del conjunto de espectros que forman parte del P.I. de los diferentes sistemas, ya que éstos presentan el mismo perfil (Ver Sección 5.4, Figura 5.3.a). El resultado obtenido muestra que el valor de ΔE_{gap} de un conjunto de espectros decrece cuando los valores de pH disminuyen (Tabla 5.4). La gráfica de estos resultados se presenta en la Figura 5.8.

Tabla 5.4. Valores de ΔE_{gap} (eV) obtenidos para el sistema de $TiCl_4$ (1×10^{-4} M) a partir del conjunto de espectros de absorción del P.I.

ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{gap}$	pH	ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{gap}$	pH
3.33	0.07	0.02	3.585	2.88	0.12	0.04	2.943
3.28	0.07	0.02	3.421	2.86	0.13	0.05	2.901
3.22	0.07	0.02	3.288	2.84	0.13	0.05	2.854
3.14	0.08	0.03	3.200	2.80	0.13	0.05	2.814
3.06	0.08	0.03	3.124	2.77	0.14	0.05	2.559
2.97	0.10	0.03	3.056	2.76	0.14	0.05	2.409
2.93	0.12	0.04	3.002	2.71	0.14	0.05	2.288

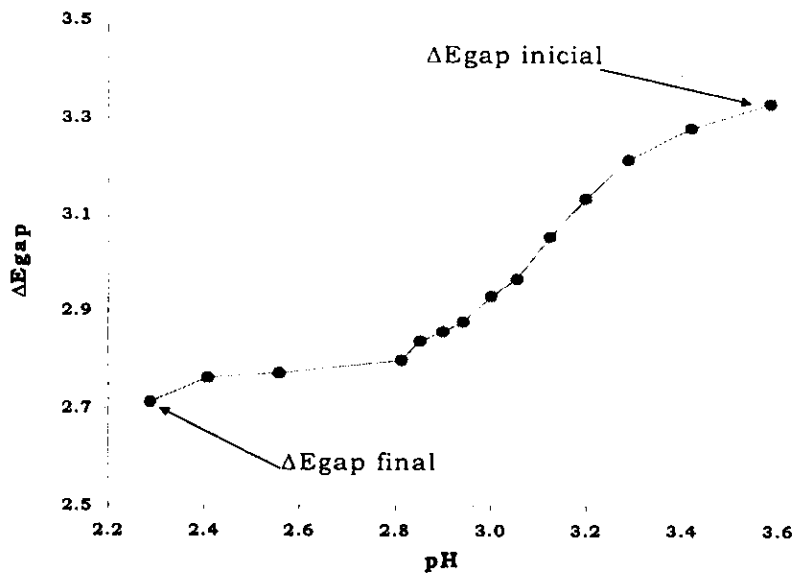


Figura 5.8. Variación del ΔE_{gap} en función del pH para el sistema $TiCl_4$ 1×10^{-4} M (espectros que forman el P.I.)

El comportamiento del ΔE_{gap} en función del pH mostrado en la Figura 5.8, se puede atribuir principalmente a dos causas: (a) a la disolución gradual de las partículas de TiO_2 presentes en los sistemas, y la interferencia cada vez mayor de los equilibrios de hidrólisis del Ti(IV) sobre la absorción de tales partículas ⁵ y (b) el cambio de la carga en la superficie del TiO_2 por la adsorción de H^+ , lo cual puede alterar el valor de ΔE_{gap} .

5.1.3. Resumen de resultados

Se estableció un modelo con parámetros fisicoquímicos que reproducen la información experimental para el sistema de Ti(IV)- H_2O , basado en datos espectrofotométricos de alta precisión. Este modelo establece la formación en el sistema de la especie TiO_2 , a partir de la cual se forman las especies $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ y $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$. Los parámetros fisicoquímicos son reportados a una temperatura de 25°C y μ variable.

Se presentó evidencia de la formación en el sistema de estudio, de partículas de TiO_2 , en su fase *anatasa*, las cuales fueron caracterizadas mediante el cálculo del valor de ΔE_{gap} . El valor promedio obtenido de

⁵ Teóricamente en la solución inicial de $\text{pH}=3.585$, el $\%p=94.99\%$ y en la solución final de $\text{pH}=2.288$, $\%p=90.74\%$ (Según el modelo de Baes y Mesmer y los datos de la Tabla 5.4)

5. Resultados y discusión

ΔE_{gap} fue de 3.41 ± 0.02 eV, el cual es característico de la *anatasa*. Al realizar este cálculo se encontró además, que el tipo de transición electrónica involucrada es del tipo indirecto, asistida por fonones.

Por otra parte se mostró la variación existente en los valores de ΔE_{gap} para el sistema con el cambio en el pH del mismo. Esta variación puede deberse al cambio de carga sobre las partículas de TiO_2 debido a la adsorción de H^+ sobre la superficie y/o la disolución gradual de las partículas de TiO_2 .

5.2. Estudio del sistema Ti(IV)- Al(III)-H₂O

5.2.1. Estudio potenciométrico del sistema Ti(IV)- Al(III)-H₂O

Los resultados obtenidos a partir de las valoraciones de los diferentes sistemas mixtos a base de Ti(IV)- Al(III)-H₂O se muestran en la Figura 5.9. En ésta se aprecia que el perfil de las curvas de valoración es similar al de los sistemas Ti(IV)-H₂O (Figura 5.1), aunque el pH inicial de los sistemas mixtos resulta ser menor con respecto al primer sistema, lo que implica que el carácter ácido de estas mezclas es mayor. Se observa además que debido a la primera adición de ácido a las diferentes mezclas, el decremento en el valor de pH es menor al que presentan los sistemas Ti(IV)-H₂O.

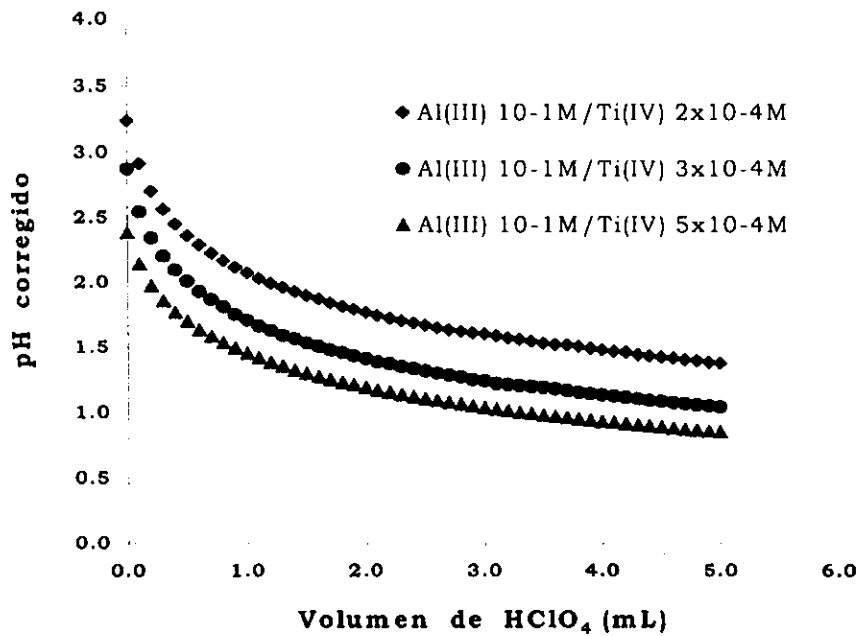
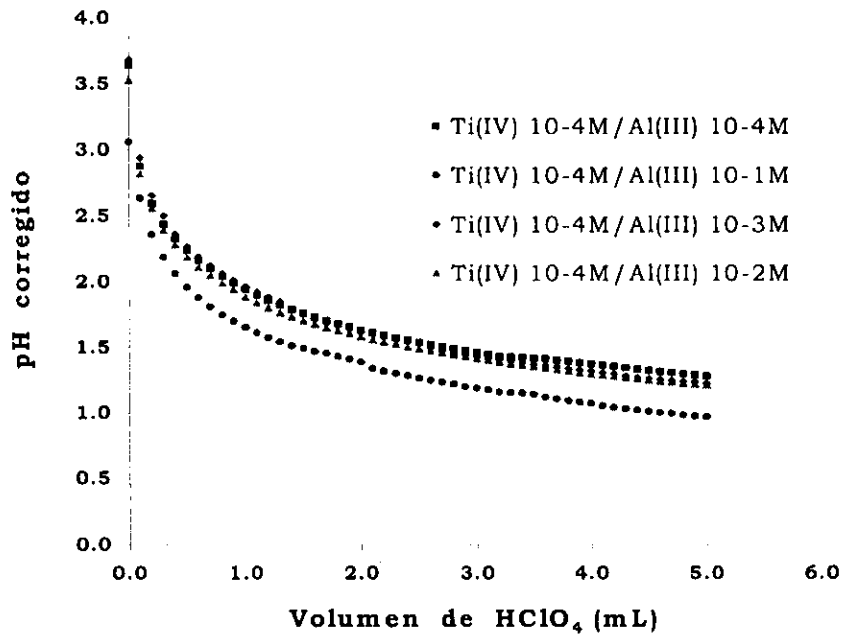


Figura 5.9. Curvas de valoración para los diferentes sistemas Ti(IV)- Al(III)-
H₂O. T=25°C

5.2.2. Estudio del sistema espectrofotométrico del sistema Ti(IV)-Al(III)-H₂O

La información espectrofotométrica obtenida durante las valoraciones de los sistemas Ti(IV)-Al(III)-H₂O, en los que la concentración de Ti(IV) se mantuvo constante a 1×10^{-4} M se muestra en las Figuras 5.10.

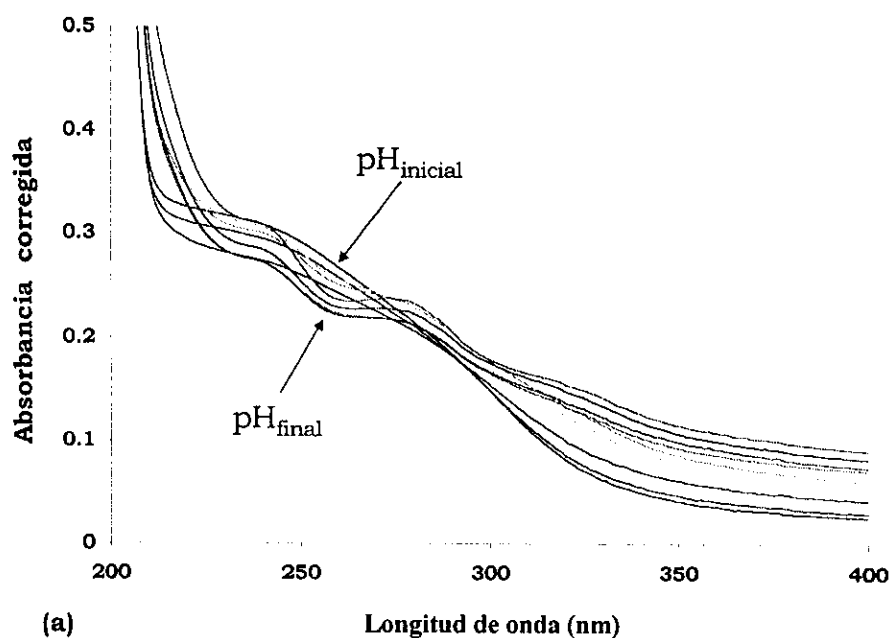


Figura 5.10. Espectros de absorción para los diferentes sistemas Ti(IV)-Al(III)-H₂O, en todos los casos $[Ti(IV)] = 1 \times 10^{-4}$ M: (a) $[Al(III)] = 1 \times 10^{-1}$ M, $pH_{inicial} = 3.059$ y $pH_{final} = 0.966$. $T = 25^\circ C$. (Continúa).

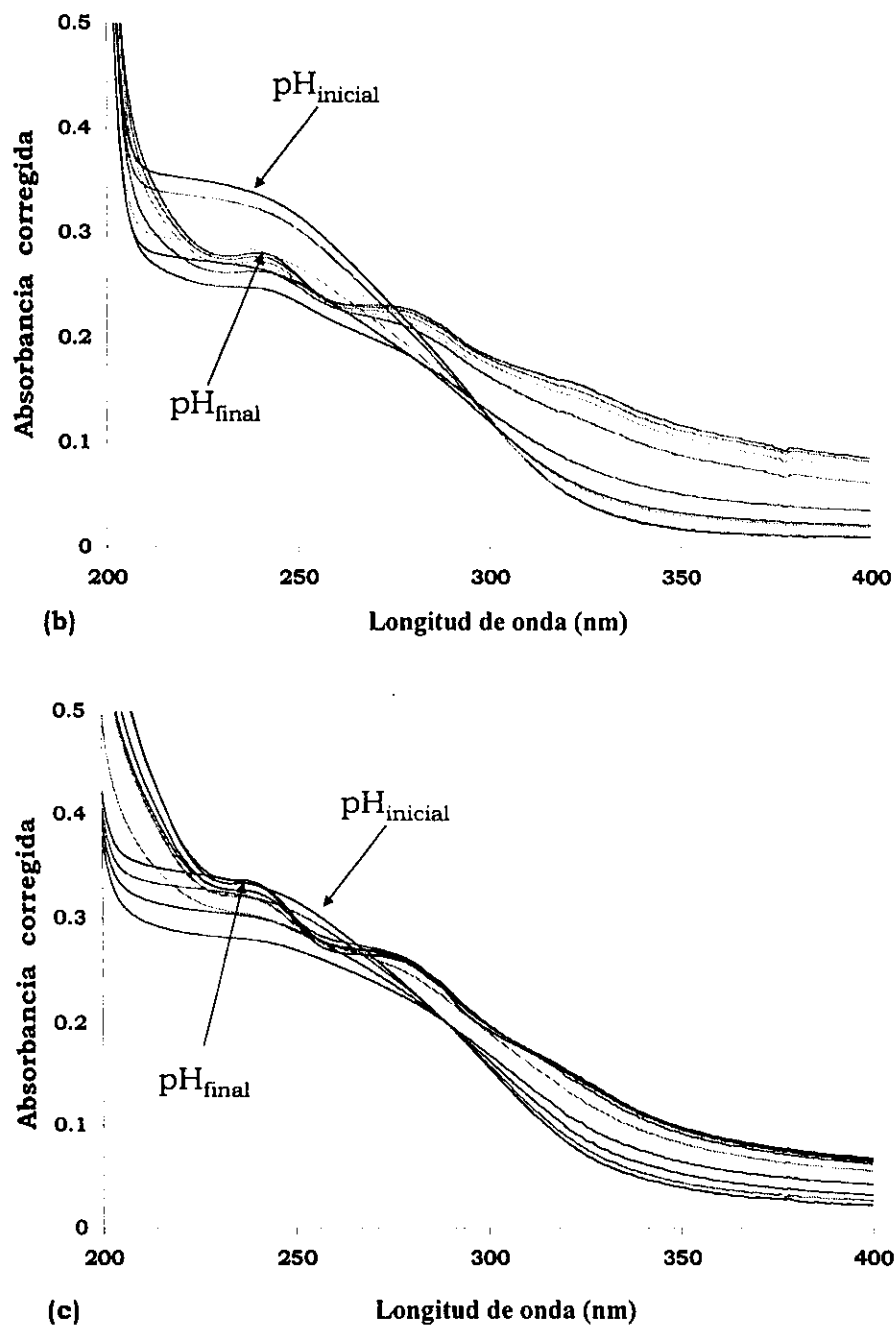


Figura 5.10. (Continuación). Espectros de absorción para los diferentes sistemas Ti(IV)- Al(III)-H₂O, en todos los casos $[Ti(IV)] = 1 \times 10^{-4} M$: (b) $[Al(III)] = 1 \times 10^{-2} M$, $pH_{inicial} = 3.526$ y $pH_{final} = 1.208$. (c) $[Al(III)] = 1 \times 10^{-3} M$, $pH_{inicial} = 3.683$ y $pH_{final} = 1.220$. $T = 25^\circ C$.

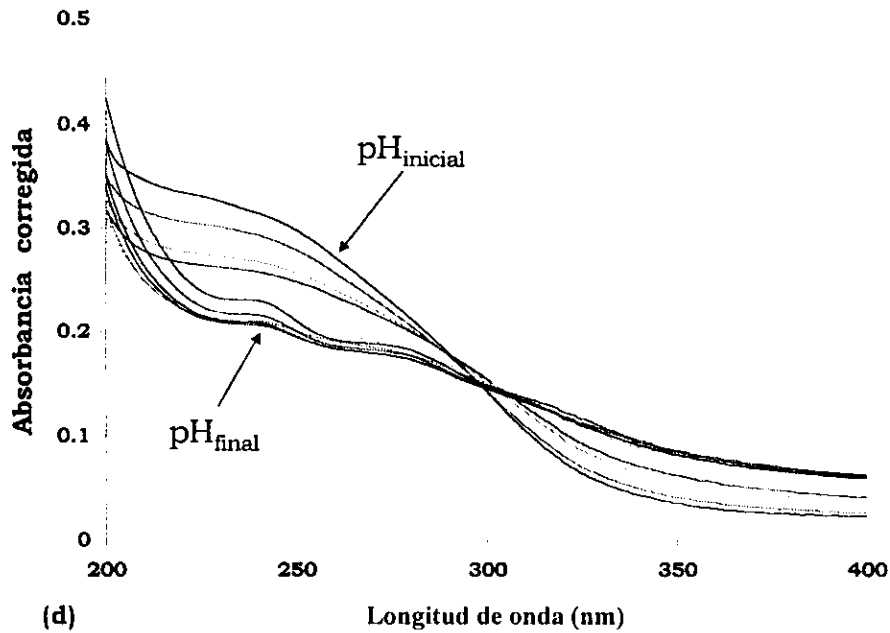


Figura 5.10. (Continuación). Espectros de absorción para los diferentes sistemas Ti(IV)- Al(III)-H₂O, en todos los casos [Ti(IV)]=1x10⁻⁴ M: (d) [Al(III)]=1x10⁻⁴ M, pH_{inicial}=3.642 y pH_{final}=1.279. T=25°C.

En las Figuras 5.10 se puede observar (principalmente en la Figura 5.10.d) que el perfil de los primeros espectros de absorción es similar al de los sistemas Ti(IV)-H₂O. Además, el P.I. tiene un ligero desplazamiento de 290 nm a 300 nm. Estos cambios sugieren una interacción entre Ti(IV) y Al(III).

Por otra parte, la Figura 5.11 muestra la información espectrofotométrica obtenida para aquellos sistemas de Ti(IV)- Al(III)-H₂O para los que se mantuvo constante la concentración de Al(III) en 1×10^{-1} M. Se observa que existe una similitud entre el perfil de estos espectros y los que no tenían Al(III) , además su perfil no varía drásticamente como aquellos de la Figura 5.10. En los espectros correspondientes a los sistemas con Ti(IV) 2×10^{-4} M y 5×10^{-4} M (Figuras 5.11.a y 5.11.c) es posible apreciar la formación de un P.I.

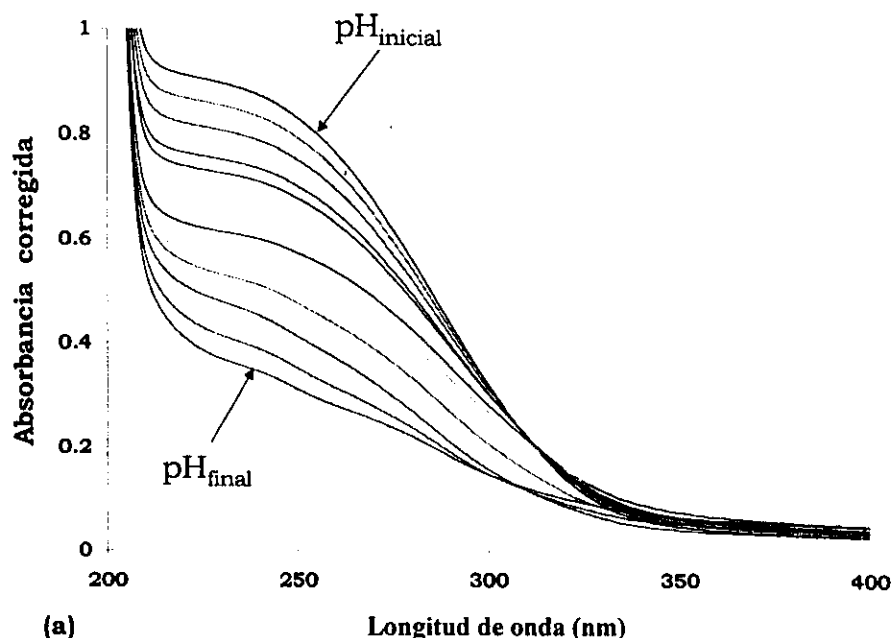


Figura 5.11. Espectros de absorción para los diferentes sistemas Ti(IV)-Al(III)-H₂O, en todos los casos $[Al(III)] = 1 \times 10^{-1}$ M: (a) $[Ti(IV)] = 2 \times 10^{-4}$ M, $pH_{inicial} = 3.240$ y $pH_{final} = 1.374$. $T = 25^{\circ}C$. (Continúa)

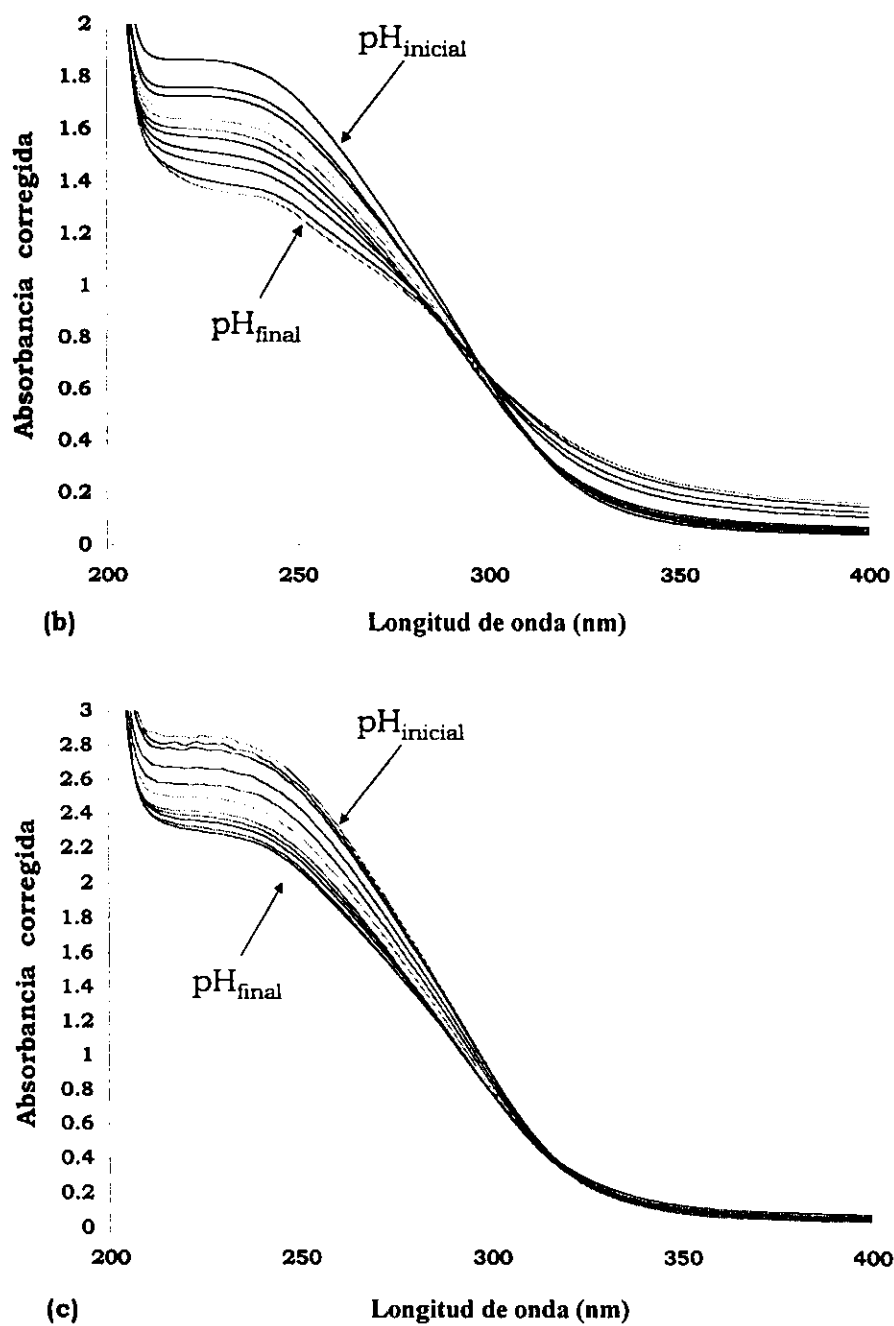


Figura 5.11. (Continuación). Espectros de absorción para los diferentes sistemas Ti(IV)- Al(III)-H₂O, en todos los casos [Al(III)]=1x10⁻¹ M: (b) [Ti(IV)]=3x10⁻⁴ M, pH_{inicial}=2.869 y pH_{final}=1.042. (c) [Ti(IV)]=5x10⁻⁴ M, pH_{inicial}=2.770 y pH_{final}=1.069. T=25°C.

Para mostrar que los cambios observados en los espectros de absorción correspondientes a los sistemas mixtos no se debían a la aditividad de las absorbancias individuales de Ti(IV) y Al (III), se obtuvo información espectrofotométrica de sistemas simples Al(III)-H₂O a diferentes concentraciones, valorados con HClO₄ como se muestra en la Figura 5.12.

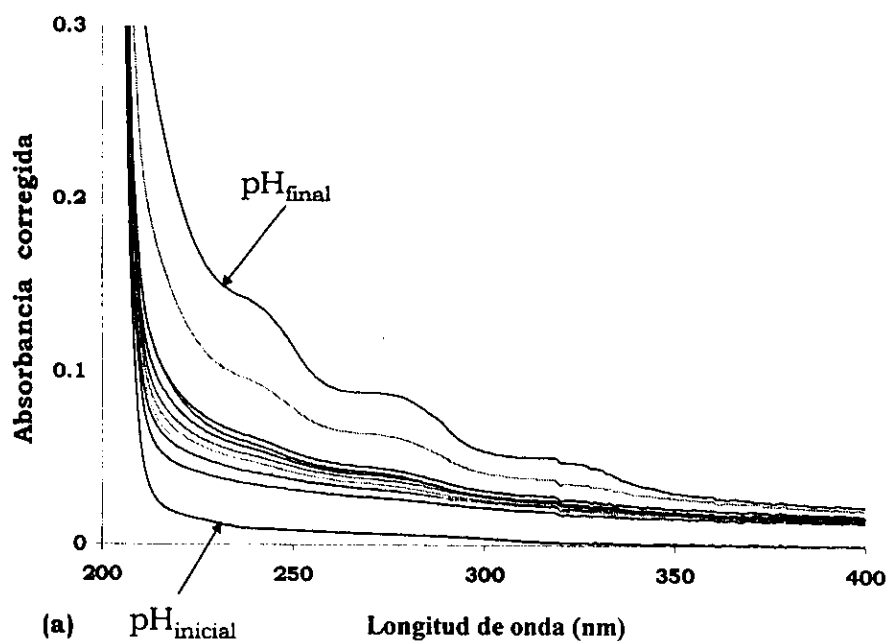


Figura 5.12. Espectros de absorción para diferentes sistemas de Al(III)-

H₂O: (a) [Al(III)]= 1×10^{-1} M, $\text{pH}_{\text{inicial}}=3.112$ y $\text{pH}_{\text{final}}=1.066$. T=25°C.

(Continúa).

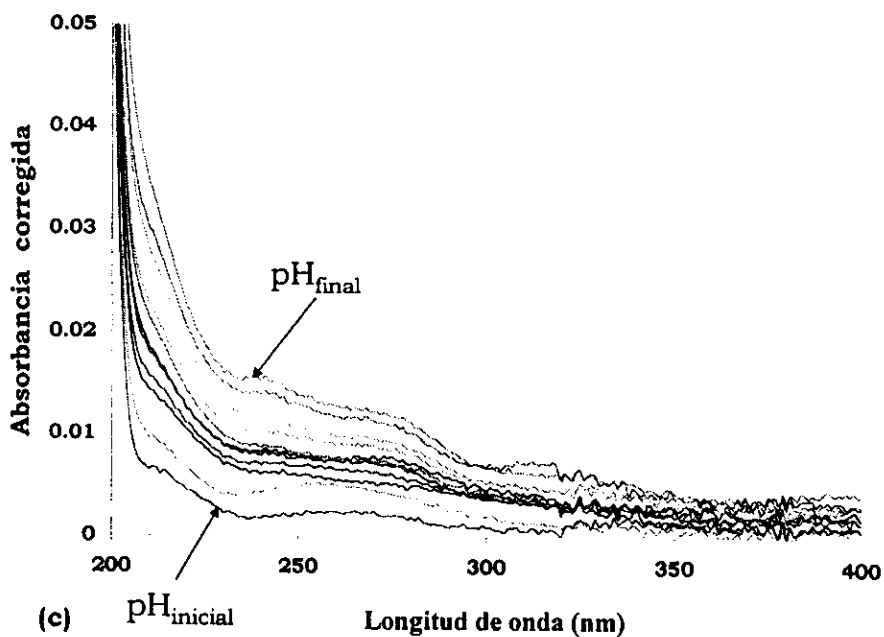
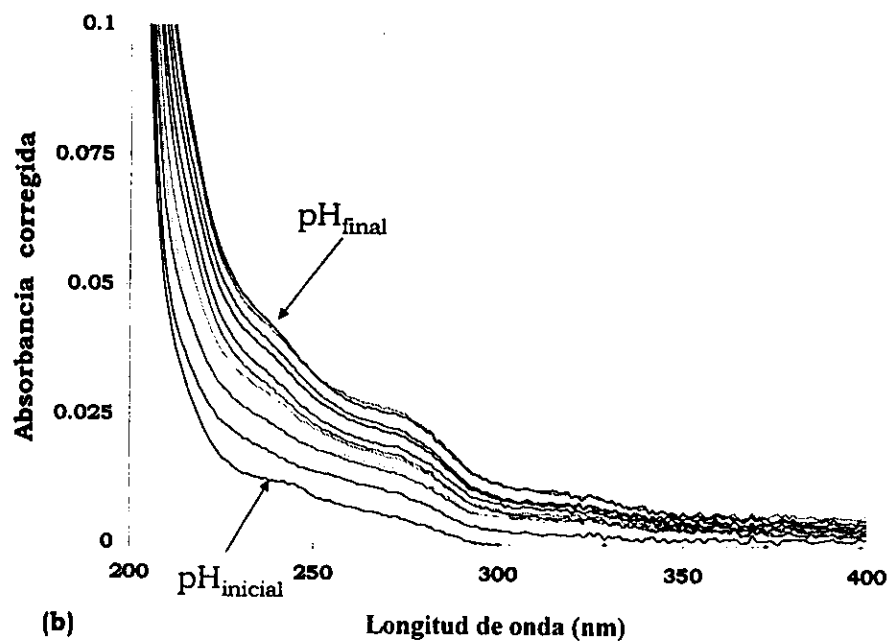


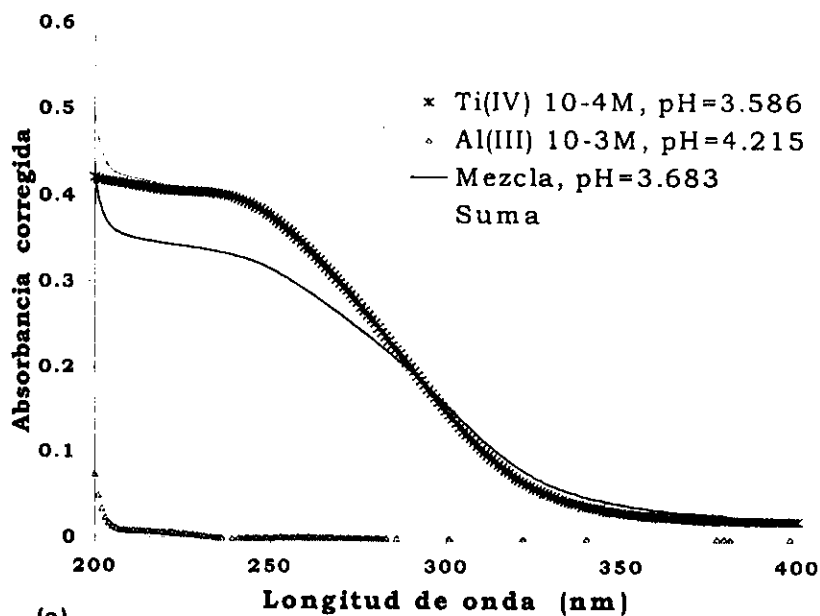
Figura 5.12. (Continuación). Espectros de absorción para diferentes sistemas de Al(III)-H₂O: (b) [Al(III)]=1x10⁻² M, pH_{inicial}=3.860 y pH_{final}=1.534.

(c) [Al(III)]=1x10⁻³ M, pH_{inicial}=4.215 y pH_{final}=1.491. T=25°C.

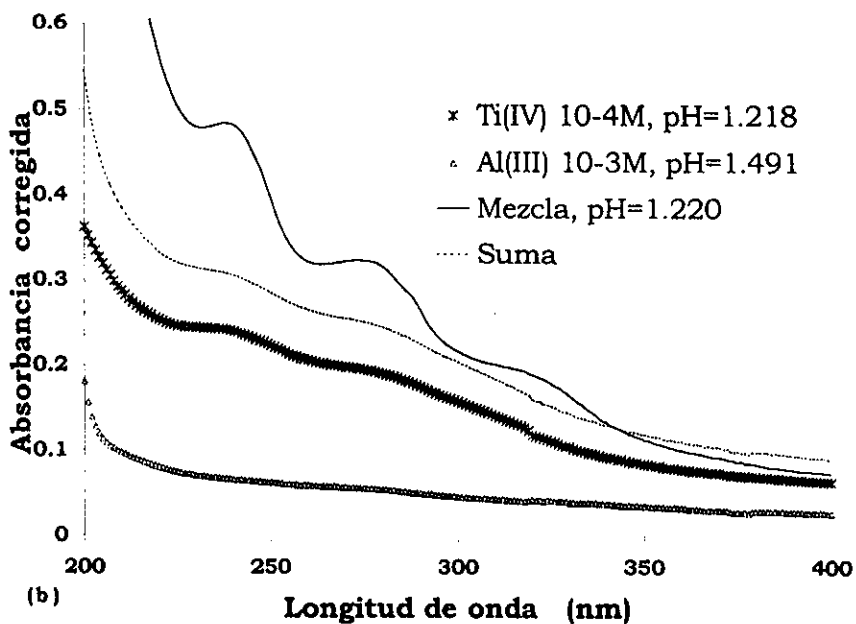
Una vez obtenidos los espectros de absorción de Al(III), se efectuó la comparación entre los espectros obtenidos para las diferentes mezclas y la suma de los espectros de los sistemas simples de Ti(IV) y Al(III) bajo condiciones experimentales idénticas.

Se observó entonces, como se aprecia en las Figuras 5.13, 5.14 y 5.15, que los espectros de absorción de los diferentes sistemas Ti(IV)-Al(III)-H₂O no coinciden con aquellos calculados a partir de la suma de espectros individuales de los sistemas Ti(IV)-H₂O y Al(III)-H₂O.

Por otra parte se observa que las transiciones electrónicas de los espectros finales de los diferentes sistemas Ti(IV)-Al(III)-H₂O, se intensifican en comparación con aquellas transiciones mostradas por los sistemas simples. Como resultado de estas observaciones, se llega a la conclusión de que existe una interacción entre Ti(IV) y Al(III).



(a)



(b)

Figura 5.13. Comparación entre la suma de los espectros de absorción de Ti 10^{-4} M y Al 10^{-3} M contra el espectro de absorción de la mezcla correspondiente: (a) espectros iniciales, (b) espectros finales.

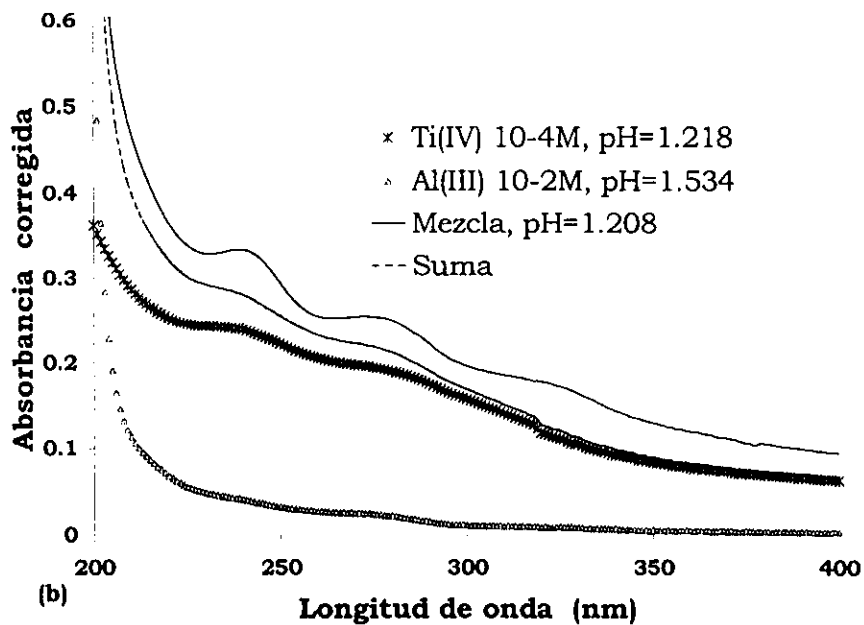
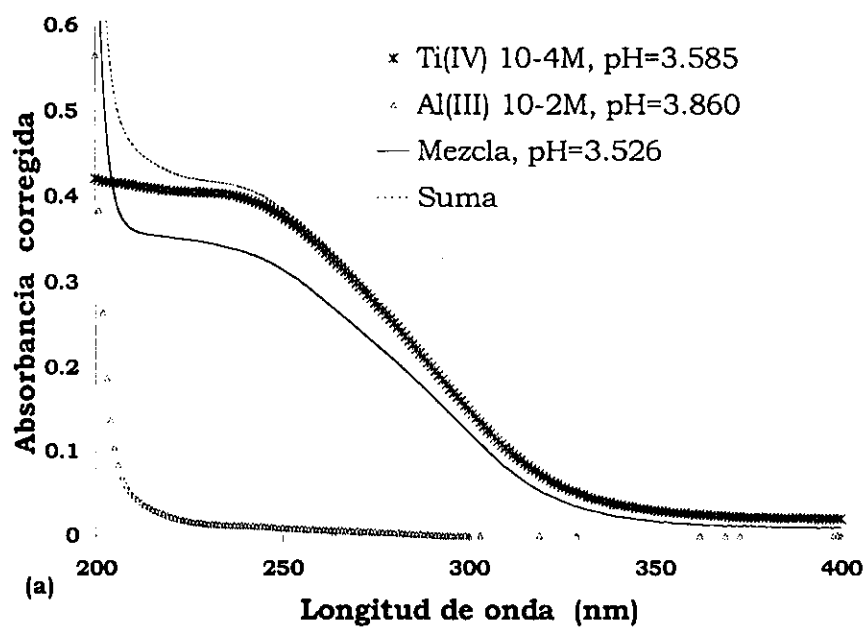


Figura 5.14. Comparación entre la suma de los espectros de absorción de Ti 10^{-4} M y Al 10^{-2} M contra el espectro de absorción de la mezcla correspondiente: (a) espectros iniciales, (b) espectros finales.

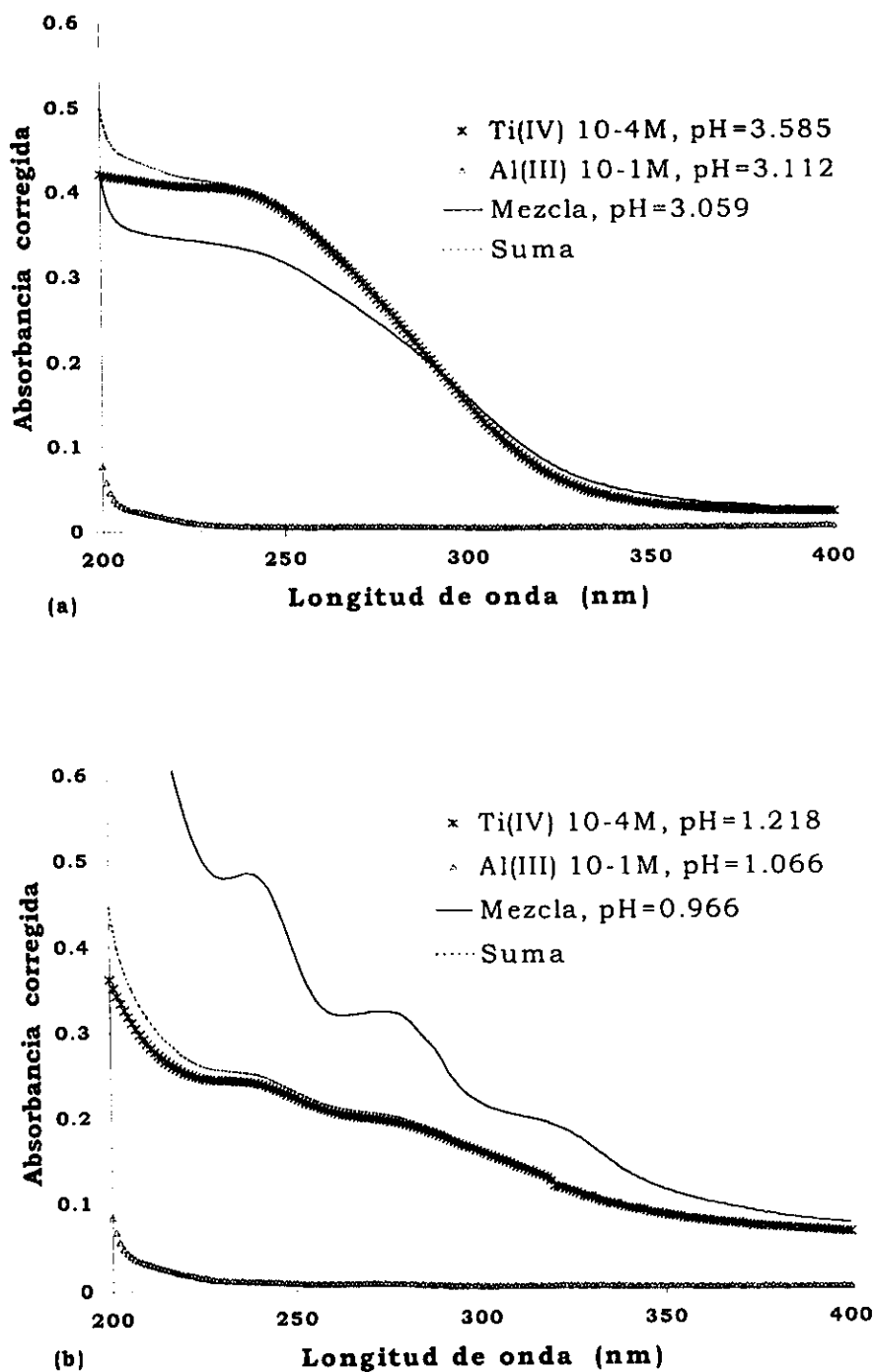


Figura 5.15. Comparación entre la suma de los espectros de absorción de Ti 10^{-4} M y Al 10^{-1} M contra el espectro de absorción de la mezcla correspondiente: (a) espectros iniciales, (b) espectros finales.

Continuando con el estudio de los sistemas mixtos, los datos de absorbancia corregidos (Anexo 2) de los sistemas en los cuales se mantuvo constante la concentración de Ti(IV) y se variaba la concentración de Al(III)⁶, se alimentaron al programa computacional TRIANG para estimar el número de especies que absorben radiación electromagnética. En la Tabla 5.5 se presentan los resultados para los diferentes sistemas.

Tabla 5.5. Resultados del programa TRIANG para los diferentes sistemas de Ti(IV)- Al(III)-H₂O (200 ≤ λ ≤ 356 nm).

Error en T (ΔT)	Número de especies que absorben radiación		
	[Ti(IV)]=1x10 ⁻⁴ M [Al(III)]=1x10 ⁻⁴ M	[Ti(IV)]=1x10 ⁻⁴ M [Al(III)]=1x10 ⁻³ M	[Ti(IV)]=1x10 ⁻⁴ M [Al(III)]=1x10 ⁻² M
0.005	2	3	3
0.006	2	3	3
0.007	2	2	3
0.008	2	2	2
0.009	2	2	2
0.01	2	2	2

⁶ Los datos de absorbancia de aquellos sistemas en los cuales se mantiene constante la concentración de Al(III) y se varia la de Ti(IV), presentan valores por arriba de una unidad de absorbancia, por lo que los programas TRIANG y SQUAD no convergen adecuadamente.

Estos resultados muestran que en el intervalo de error considerado, el número de especies que absorben radiación detectadas por el programa TRIANG puede ser dos o tres.

Posteriormente, los datos de absorbancia corregida fueron alimentados al programa SQUAD. Para lograr el refinamiento de los parámetros termodinámicos del sistema mixto se siguió la misma estrategia empleada con el sistema Ti(IV)-H₂O, considerando la absorbancia debida a la especie TiO₂. La convergencia del programa sólo fue posible para el sistema de concentración [Ti(IV)]=[Al(III)]= 1x10⁻⁴ M. El mejor modelo químico obtenido para este sistema se presenta en la Tabla 5.6. Éste corresponde a la formación de una especie ternaria formada entre Ti³⁺, Al³⁺ y H⁺, en una relación 1:1:2.

Tabla 5.6. Resultados de SQUAD para el sistema Ti(IV)-Al(III)-H₂O.

Sistema de concentración [Ti(IV)]=[Al(III)]=1x10⁻⁴ M. (200≤λ≤356 nm)

MODELO	log β	σ
Ti ³⁺ + Al ³⁺ + 2H ⁺ ⇌ TiAlH ₂ ³⁺	9.266	0.052
U= 1.155x10 ⁻¹ , σ _{abs} = 1.121x10 ⁻²		
T=25°C, μ= var.		

Con el resultado obtenido con SQUAD para el sistema Ti(IV)- Al(III)- H₂O se obtuvieron los diagramas de distribución de especies (Figura 5.16). Los coeficientes de absorptividad calculados con SQUAD se muestran en la Figura 5.17.

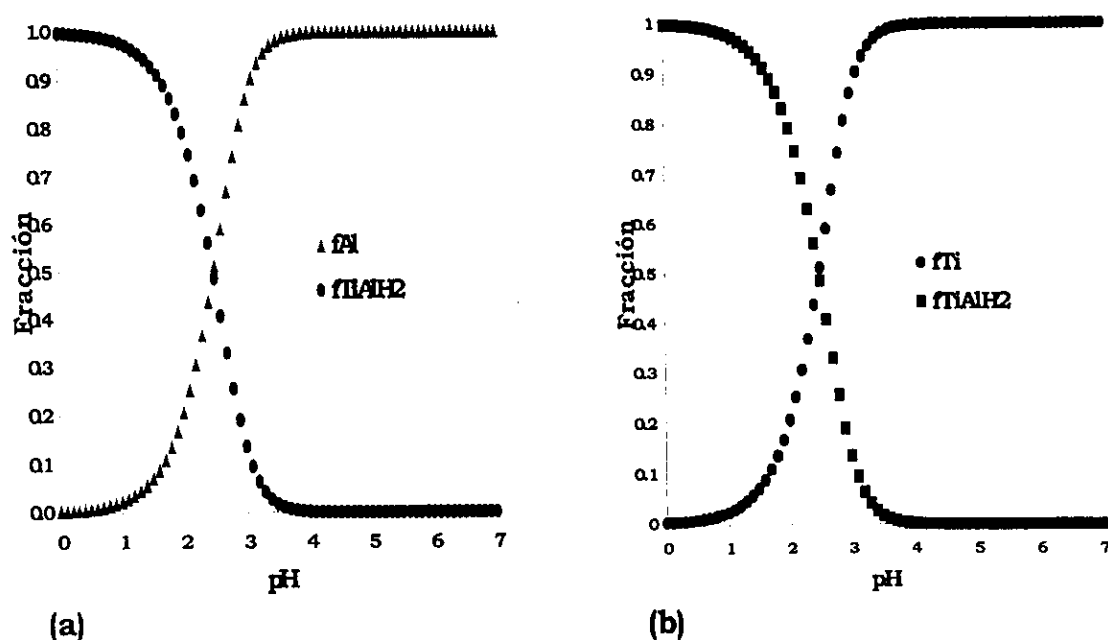


Figura 5.16. Diagramas de distribución de especies para el sistema Ti(IV)- Al(III)- H₂O calculado a partir de los parámetros fisicoquímicos obtenidos con SQUAD. (Sistema de [Ti(IV)]=[Al(III)]= 1x10⁻⁴ M)

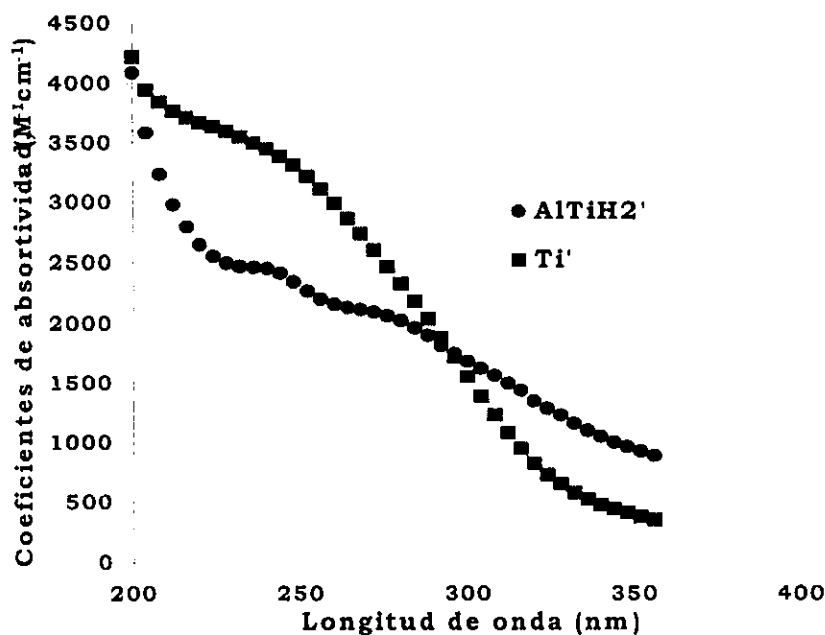


Figura 5.17. Coeficientes de absorptividad (ϵ) calculados por el programa SQUAD para las diferentes especies del sistema Ti(IV)- Al(III)- H₂O.

(Sistema de $[\text{Ti(IV)}]=[\text{Al(III)}]= 1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

Se realizó la simulación de los espectros de absorción experimentales a partir de la información de las Figuras 5.16 y 5.17, obteniendo un buen ajuste entre los espectros simulados y los experimentales como se observa en la Figura 5.18.

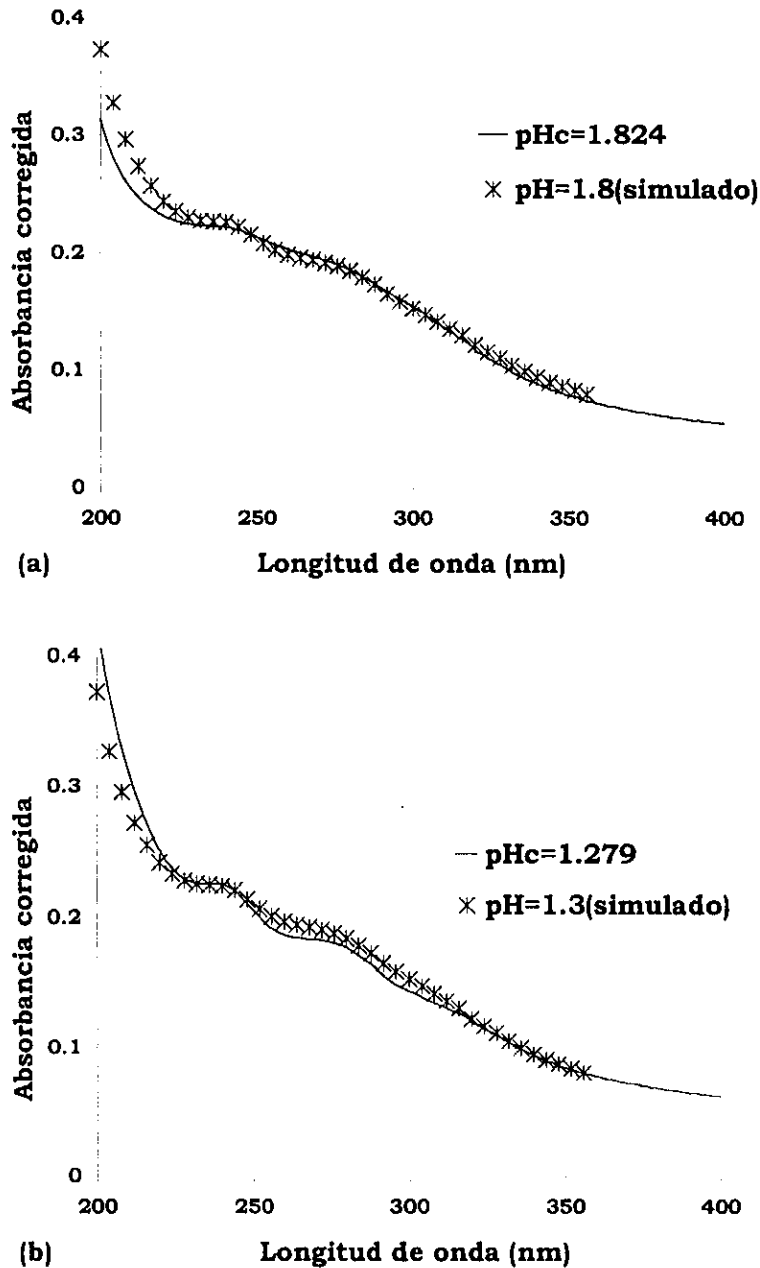


Figura 5.18. Comparación entre espectros de absorción simulados y experimentales: (a) espectros de absorción al $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1.824$, (b) espectros de absorción al $\text{pH}_{\text{final}} = 1.279$. (Sistema de $[\text{Ti(IV)}] = [\text{Al(III)}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Por otra parte, se realizó un estudio alternativo en el cual un sistema de Ti(IV) fue valorado directamente con una solución de Al(III) en vez de HClO₄. Este experimento se siguió espectrofotométricamente y potenciométricamente. Al no ser el aluminio una especie que pueda ser considerado como un ácido fuerte, no se esperaba un cambio significativo de los valores de pH del sistema, no obstante éste fue registrado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.19.

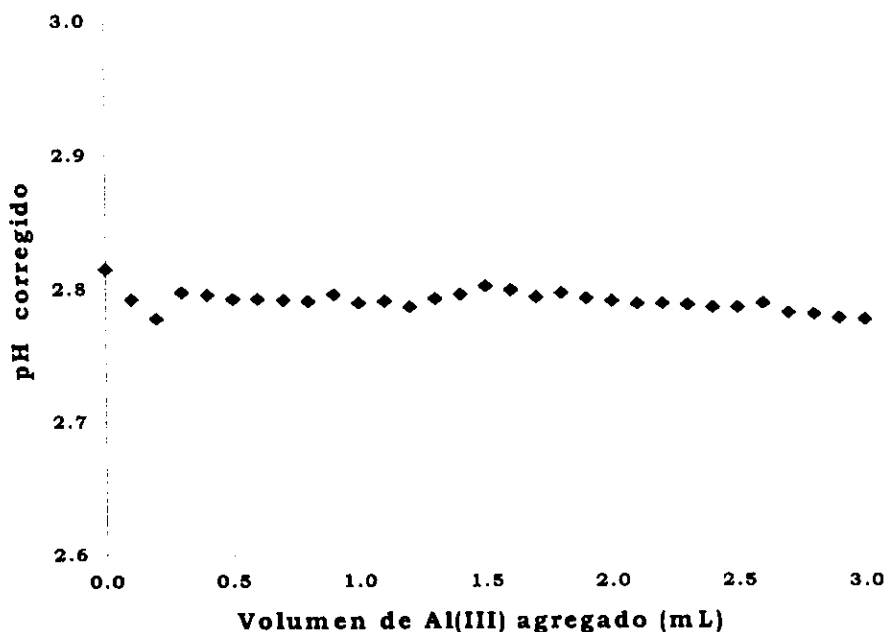


Figura 5.19. Registro del pH durante la valoración de Ti(IV) 5×10^{-4} M con Al(III) 1M. T=25°C.

La Figura 5.19 muestra que durante la valoración no hubo cambios significativos de pH, tal y como se esperaba. En la Figura 5.20 se muestran los espectros de absorción obtenidos durante el experimento.

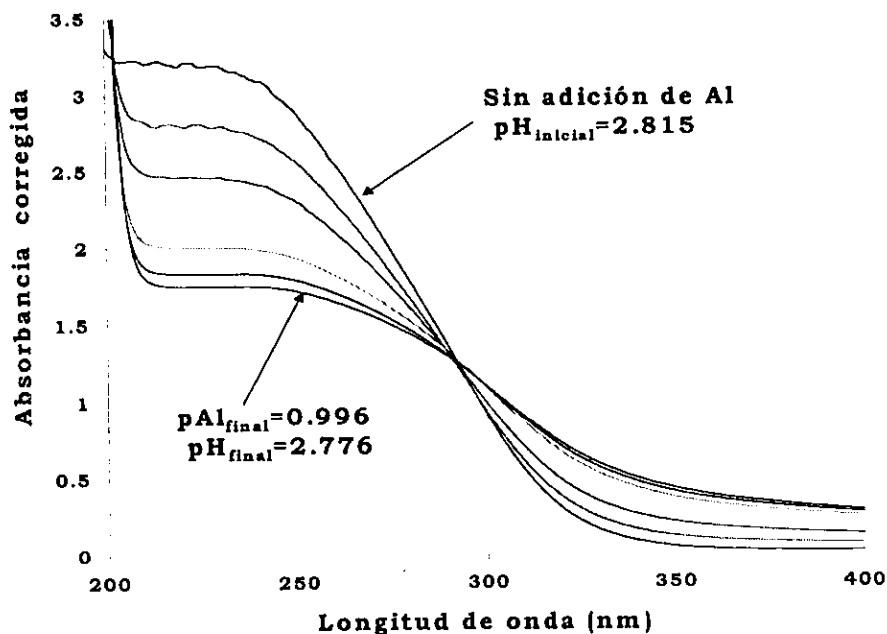


Figura 5.20. Espectros de absorción obtenidos durante la valoración de Ti(IV) 5×10^{-4} M con Al(III) 1M. T=25°C.

Los espectros de absorción muestran un P.I. bien definido alrededor de 295 nm y, aunque presentan un perfil similar al del sistema Ti(IV)-H₂O valorado con HClO₄, hay que resaltar que no desaparece el P.I. Esto es

5. Resultados y discusión

importante porque implica al menos la existencia de un equilibrio químico que no podría asociarse al intercambio de protón (H^+).

Al alimentar los valores de absorbancia corregida al programa TRIANG se obtuvieron los resultados de la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Resultados obtenidos mediante el programa TRIANG para el sistema de $Ti(IV)$ 5×10^{-4} M valorado con $Al(III)$ 1M. ($200 \leq \lambda \leq 356$ nm).

Error en T ΔT	Número de especies que absorben radiación
0.005	2
0.006	2
0.007	2
0.008	2
0.009	1
0.01	1

Se observa que en el intervalo de error considerado, el programa detecta dos especies que absorben radiación electromagnética. Al alimentar los mismos datos de absorbancia corregida al programa SQUAD, el mejor refinamiento se logró al considerar un equilibrio que implica la

5. Resultados y discusión

formación de una especie de Ti y Al en relación 1:2 (Ver Tabla 5.8). Esta hipótesis parece confirmarse con la información reportada en la literatura acerca de la obtención de complejos con enlaces Al- Ti y Al- O- Ti a partir de mezclas de TiO_2 y Al por medios mecánicos, los cuales han sido elucidados mediante rayos X y RMN [10].

Tabla 5.8. Resultado de SQUAD para el sistema de Ti(IV) 5×10^{-4} M valorado con Al(III) 1M. ($200 \leq \lambda \leq 356$ nm).

MODELO	$\log \beta$	σ
$\text{Ti}' + 2\text{Al}' \Leftrightarrow \text{TiAl}_2'$	2.908	0.013
$\sigma_{\text{abs}} = 9.025 \times 10^{-2}$, $U = 7.486$		
$T = 25^\circ\text{C}$, $\mu = \text{var.}$		

Al igual que se hizo en los casos anteriores, se realizó el ajuste de los espectros de absorción experimentales del sistema. Con el valor del parámetro fisicoquímico obtenido con SQUAD se construyó el DDE (Figura 5.21).

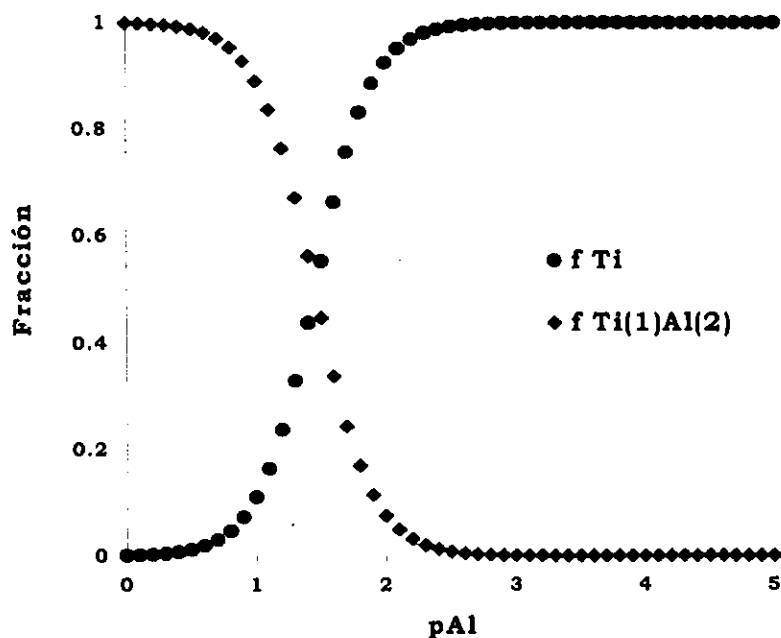


Figura 5.21. Diagrama de distribución de especies para el sistema Ti(IV) 5×10^{-4} M valorado con Al(III) 1M, calculado a partir del parámetro fisicoquímico obtenido con SQUAD.

Con la información del DDE y con los coeficientes de absorción calculados por el programa SQUAD (Figura 5.22) se simularon los espectros de absorción del sistema.

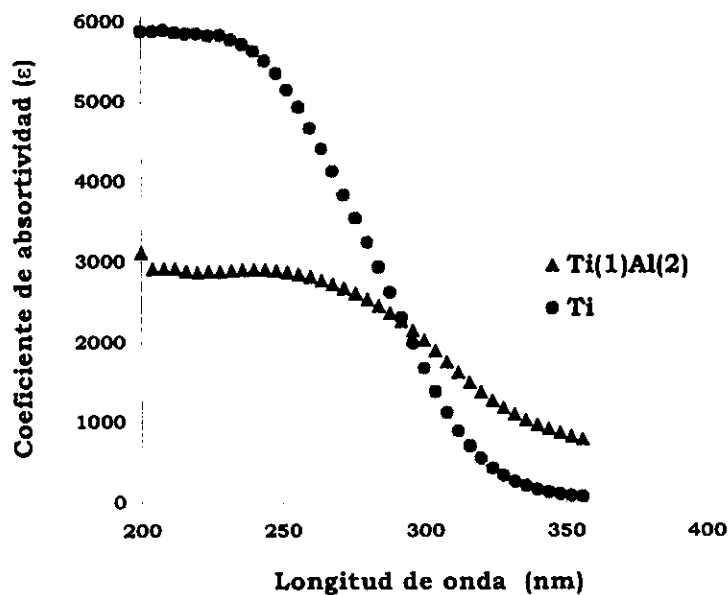


Figura 5.22. Coeficientes de absorptividad (ϵ) calculados con SQUAD para el sistema Ti(IV) 5×10^{-4} M valorado con Al(III) 1M.

Ya que el sistema no presentó variaciones en el pH, la simulación de los espectros se realizó en función del pAl_{total} . Posteriormente se compararon los espectros experimentales (inicial y final) contra los espectros simulados, como se muestra en la Figura 5.23.

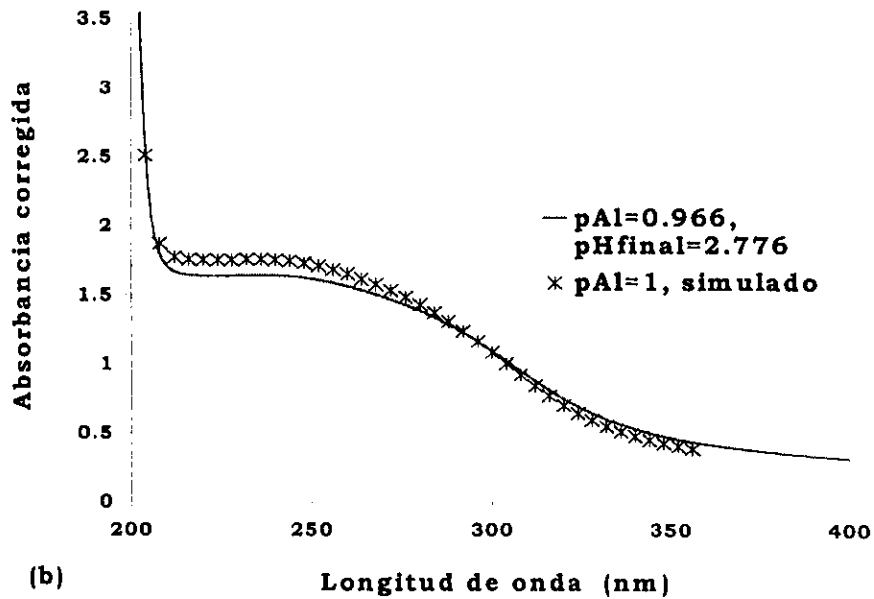
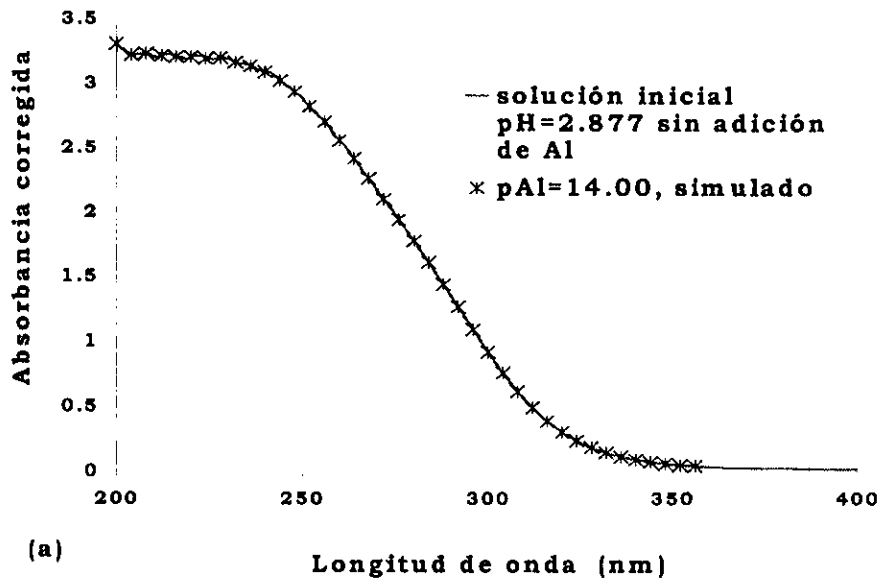


Figura 5.23. Comparación entre espectros experimentales y simulados para el sistema de Ti(IV) 5×10^{-4} M valorado con Al(III) 1M: (a) espectro inicial, sin adición de Al, (b) espectro final, pAl=0.966.

En la Figura 5.3, se aprecia claramente que con el modelo químico refinado con SQUAD se reproduce adecuadamente la información experimental. También se observa que a valores de pAl bajos (concentraciones de Al(III) elevadas) el modelo presenta pequeñas desviaciones en los valores de absorbancia en el intervalo de $200 \leq \lambda \leq 290$ nm (Figura 5.23.b)

No obstante, el modelo refinado resulta abstracto al considerar que el complejo $TiAl_2'$ se forma en el sistema, ya que el cálculo de las milimoles de Al(III) correspondientes a la primera adición de valorante (0.1 milimoles) muestra la existencia de un exceso con respecto al número de milimoles iniciales de Ti(IV) (0.0125 milimoles). Lo anterior es incongruente con el modelo ya que durante la primera adición de valorante se consume en su totalidad el Ti(IV), entonces el P.I. mostrado en la Figura 5.20 no corresponde al equilibrio de formación de la especie $TiAl_2'$.

Por lo anterior se realizó el mismo experimento, registrando la variación de la absorbancia del sistema en función del tiempo después de agregar 0.1 mL de Al(III) 1M.

Como se observa en la Figura 5.24, la absorbancia del sistema presenta una variación importante al transcurrir del tiempo formando un

P.I. similar al que se presentaba durante la valoración inicial (ver Figura 5.20).

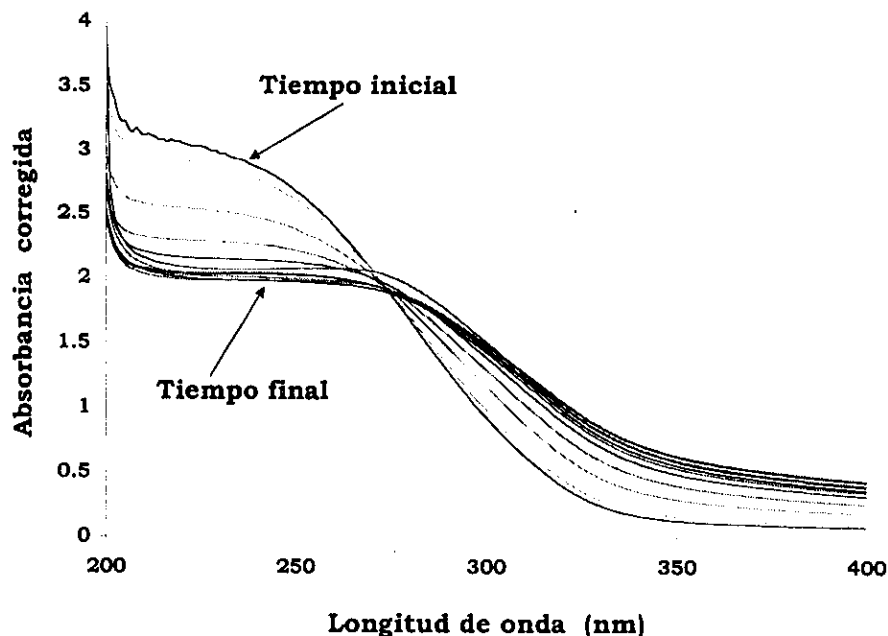


Figura 5.24. Espectros de absorción obtenidos para Ti(IV) 5×10^{-4} M con 0.1 mL de Al(III) 1M. Tiempo de registro después de la adición de Al(III): tiempo inicial=25 min. y tiempo final= 370 min. T=25°C.

Dada la evolución que presenta el sistema con el tiempo al realizar la adición inicial de Al(III), existe la posibilidad de que no se lleve a cabo en el sistema una reacción de complejación, pero sí una adsorción física de Al(III) sobre las partículas de TiO₂ presentes en el sistema. De esta

5. Resultados y discusión

manera al alterarse la superficie del TiO_2 , se puede alterar el ΔE_{gap} y por lo tanto se observaría la variación en su absorbancia.

Lo anterior se ve apoyado por el perfil mostrado por los espectros de absorción de la Figuras 5.20 y 5.24, ya que como se observa en éstas, los espectros no muestran cambios significativos como ocurría en aquellos de los sistemas $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}$ y $\text{Ti(IV)-Al(III)-H}_2\text{O}$ valorados con HClO_4 .

Por otro lado, al igual que en caso del sistema $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O}$ fue posible realizar la determinación del ΔE_{gap} de las partículas de TiO_2 que se forman en el sistema al variar la concentración total de Al(III) (Tabla 5.9).

En la Figura 5.25 se presenta la gráfica de los datos de ΔE_{gap} en función del $\text{pAl}_{\text{total}}$ reportados en la Tabla 5.9.a Figura 5.25.

Tabla 5.9. Valores de ΔE_{gap} (eV) obtenidos para el sistema de TiCl_4 (5×10^{-4} M) valorado con AlCl_3 1M; a partir del conjunto de espectros de absorción del P.I

ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$	pAl_{total}	ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$	pAl_{total}
3.521	0.033	0.01	2.396	3.178	0.078	0.02	1.302
3.514	0.034	0.01	2.096	3.102	0.075	0.02	1.272
3.464	0.036	0.01	1.922	3.003	0.073	0.02	1.243
3.446	0.036	0.01	1.799	2.953	0.074	0.03	1.217
3.433	0.037	0.01	1.704	2.940	0.081	0.03	1.192
3.408	0.040	0.01	1.626	2.918	0.083	0.03	1.169
3.391	0.041	0.01	1.561	2.898	0.083	0.03	1.147
3.326	0.041	0.01	1.505	2.895	0.085	0.03	1.126
3.326	0.054	0.02	1.455	2.891	0.084	0.03	1.107
3.298	0.054	0.02	1.411	2.861	0.091	0.03	1.088
3.244	0.058	0.02	1.371	2.852	0.095	0.03	1.070
3.234	0.071	0.02	1.335	2.837	0.101	0.04	1.054

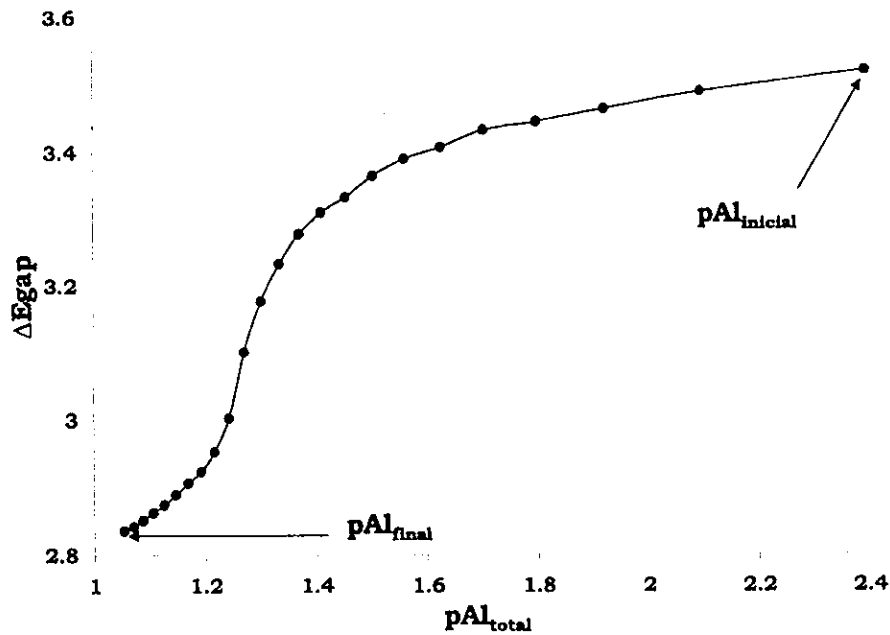


Figura 5.25. Variación del ΔE_{gap} en función del pAl_{total} para el sistema $TiCl_4$ 5×10^{-4} M valorado con $AlCl_3$ 1M (espectros que presentan el P.I.). $pAl_{inicial}=2.396$ y $pAl_{final}=1.054$.

Es importante hacer notar que el comportamiento del ΔE_{gap} en función del pAl_{total} es similar al mostrado en función del pH (Figura 5.8). Por otro lado, como ya se demostró que la absorbancia de los espectros de absorción depende principalmente del tiempo, se realizó la determinación del ΔE_{gap} en función de esta variable (Tabla 5.10).

La Figura 5.26 muestra la representación gráfica de los valores de ΔE_{gap} en función del tiempo presentados en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Valores de ΔE_{gap} (eV) obtenidos para el sistema de TiCl_4 (5×10^{-4} M) al que se le adicionaron 0.1 mL de AlCl_3 1M; a partir del conjunto de espectros de absorción del P.I

ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$	Tiempo (min)	ΔE_{gap} (eV)	σ (eV)	$\sigma/\Delta E_{\text{gap}}$	Tiempo (min)
3.456	0.033	0.01	25	3.263	0.055	0.02	90
3.416	0.036	0.01	35	3.176	0.071	0.02	95
3.412	0.036	0.01	40	3.177	0.078	0.02	100
3.391	0.037	0.01	45	3.179	0.073	0.02	105
3.364	0.041	0.01	60	3.178	0.074	0.02	110
3.365	0.041	0.01	65	3.067	0.102	0.03	115
3.364	0.041	0.01	70	3.076	0.099	0.03	120
3.261	0.054	0.02	75	3.025	0.110	0.04	125
3.263	0.054	0.02	80	3.016	0.116	0.04	130
3.258	0.058	0.02	85				

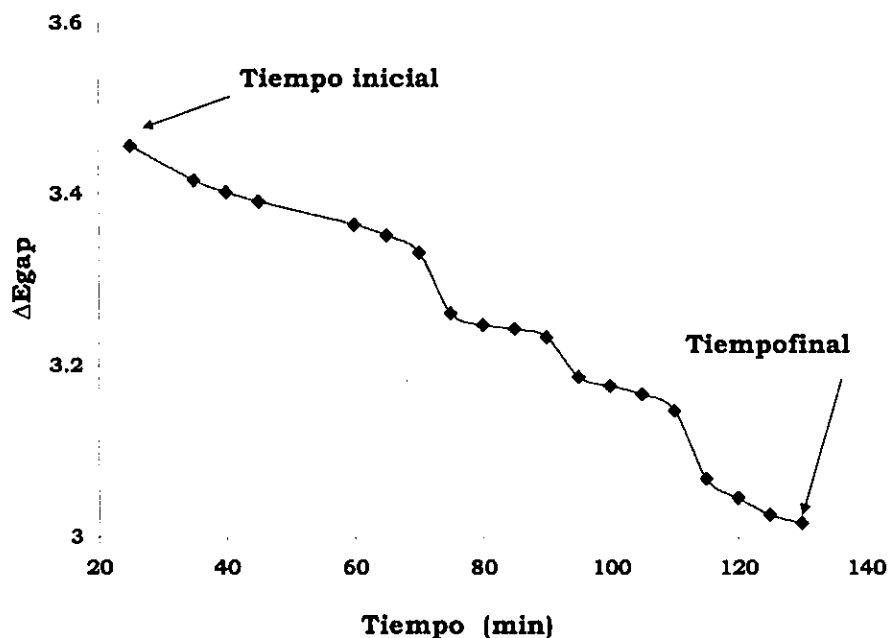


Figura 5.26. Variación del ΔE_{gap} en función del tiempo para el sistema $TiCl_4$ 5×10^{-4} M al cual se le adicionaron 0.1 mL $AlCl_3$ 1M. Tiempo inicial=25 min y Tiempo final =130 min.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Estos cambios mostrados en los espectros de absorción, en función del pAl en el sistema o bien del tiempo, son una prueba de la interacción existente entre el Al(III) y el Ti(IV), la cual requiere de un estudio más profundo para poder ser elucidada.

5.2.3. Resumen de resultados

Se refinó un modelo químico para el sistema Ti(IV)-Al(III)-H₂O valorado con HClO₄ a partir de datos espectrofotométricos, con el cual se propone la formación de una especie mixta de estequiometría: Ti(1)Al(1)H(2), la cual podría formarse a partir de la especie TiO₂.

Por otro lado, en el caso del sistema Ti(IV)-H₂O valorado con Al(III) se propuso un modelo químico que involucra la formación de una especie mixta de estequiometría: Ti(1)Al(2). Sin embargo, aparentemente este resultado no puede asociarse con una reacción química de complejación, dadas las condiciones experimentales del estudio y por la evolución del sistema con el tiempo.

No obstante, existe la posibilidad de que se lleve a cabo un proceso de adsorción gradual de Al(III) sobre las partículas de TiO₂ presentes en el sistema. Lo anterior se soporta en los cambios observados del ΔE_{gap} en función del tiempo y del pAl_{total} .

Referencias

- [1] Gans P., Sabatini A. and Vacca A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1195.
- [2] Morales Pérez Adriana, ***Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en sistemas acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales.*** Tesis de Maestría. FES-Cuautitlán, UNAM. 1993.
- [3] Ladislav Kavan, Tiziana Soto and Michael Grätzel. *J. Phys. Chem.* 1993,97,9443-9498.
- [4] Michael Grätzel and Arthur J. Frank. . *J. Phys. Chem.* 1982,86,2964-2967.
- [5] Jacques Moser and Michael Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.* 1983,105(22),6547-6554.
- [6] Claudius Kormann, Detlef W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5196-5201.

[7] Rojas Hernández Alberto. ***El método de especies y equilibrios generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento: teoría y algoritmos de los diagramas de zonas de predominio.*** Tesis de Doctorado. UAM-Iztapalapa. 1995.

[8] Rajeshwar, K. and Ibanez, J. ***Environmental electrochemistry: Fundamental and applications in pollution abatement.*** Academic Press. 1997.

[9] Botello Pozos, Julio C., ***Determinación de las constantes de formación de algunas especies del sistema $Al(NO_3)_3$ - $Ga(NO_3)_3$ - $NaOH$ - H_2O por potenciometría y resonancia magnética multinuclear.*** Tesis de Maestría. UAM- Iztapalapa. 1996.

[10] Kojima, Jumi; Isobe, Tetsuhiko; et. al. ***J. of Alloys and Compounds.*** 248(1-2), 52-58, 1997.

6. CONCLUSIONES

Sistema Ti(IV)-H₂O

✓ Se propone un modelo químico, con dos parámetros fisicoquímicos para el sistema Ti(IV)-H₂O, a partir de datos espectrofotométricos con el programa SQUAD. Con estos valores es posible reproducir la información experimental. Los valores asociados son 3.811 ± 0.023 ($\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3^+$) y 7.535 ± 0.068 ($\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}$). Estos parámetros fueron obtenidos a $T=25^\circ\text{C}$ y $\mu=\text{variable}$.

✓ Con los datos espectrofotométricos se puso en evidencia la formación de partículas TiO₂, en su fase *anatasa*, durante la hidrólisis del TiCl₄, las cuales presentan un comportamiento propio de partículas semiconductoras.

✓ A partir de los espectros de absorción del sistema Ti(IV)-H₂O, se obtuvo un valor de ΔE_{gap} promedio de 3.34 ± 0.02 eV para TiO₂, el cual es característico de las partículas de TiO₂ en su fase *anatasa*. Se determinó además que el tipo de transición asociada es *indirecta asistida por fonones* para las partículas de TiO₂.

✓ Se mostró experimentalmente la variación del ΔE_{gap} del TiO₂ con respecto al pH, lo que se atribuye a dos posibles causas: (a) al cambio de carga sobre las partículas de TiO₂ por la adsorción de protones (H⁺) sobre su superficie, esto mientras se observa la formación del P.I. y (b) la disolución de las partículas de TiO₂ a pH ácido, cuando los espectros de absorción no presentan P.I.

Sistema Ti(IV)-Al(III)-H₂O

✓ Se propone un modelo químico para el sistema Ti(IV)-Al(III)-H₂O valorado con HClO₄ a partir de datos espectrofotométricos, con un parámetro fisicoquímico asociado con valor de 9.266 ± 0.052 ($Ti' + Al' + 2H^+ \Leftrightarrow TiAlH_2$), con el cual es posible reproducir la información experimental. Este parámetro fue obtenido a $T=25^\circ C$ y μ =variable.

✓ Se propone un segundo modelo químico, independiente del pH para el sistema Ti(IV)-H₂O valorado con Al(III) que involucra un parámetro fisicoquímico representativo del sistema con valor de 2.908 ± 0.013 ($Ti' + 2Al' \Leftrightarrow TiAl_2$). Utilizando este modelo es reproducir la información experimental, no obstante y dada la evolución del sistema con el tiempo resulta más apropiado asociarlo a un proceso de adsorción de Al(III) sobre partículas de TiO₂.

✓ Se realizó el cálculo del ΔE_{gap} para las partículas de TiO₂ formadas, y se mostró la variación de esta propiedad con respecto al pAl_{total} y el tiempo.

ANEXO 1

CORRECCIÓN DEL pH

A1.1. Corrección del pH por eficiencia de celda [1-3]

La respuesta del electrodo de pH se encuentra definida por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \text{pH} \quad \text{A1.1}$$

en donde:

E° es una constante

R es la constante de los gases

F es la constante de Faraday

T es la temperatura

y **n** es la carga iónica

Cuando se miden iones hidrógeno ($n=+1$), la pendiente a 25° C (298° K) tiene el valor de -59.16 mV. Este término es llamado PENDIENTE IDEAL. Esto implica que, en un sistema ideal por cada cambio en una unidad de pH, éste observará una variación de 59.16 mV. La medida de la pendiente es indicativa, por lo tanto, de la eficiencia del electrodo de pH utilizado.

Todos los valores de pH obtenidos durante la experimentación fueron corregidos por la eficiencia de la celda, para lo cual se consideró que éstos presentan un comportamiento Nernstiano (Ecuación A1.1) con respecto al potencial (E).

La Ecuación A1.2 presenta la fórmula empleada para el ajuste y corrección de los valores de pH:

$$pH_{\text{corregido}} = pH_{\text{exp}} + \left[\left(\frac{pH_{\text{cal}} - pH_{\text{exp}}}{pH_{\text{cal}}} \right) \times Ef. \times pH_{\text{exp}} \right] \quad \mathbf{A1.2}$$

en donde:

pH_{exp}, es el valor de pH experimental leído directamente del equipo

pH_{cal}, es el valor de pH al cual fue calibrado el equipo

Ef, es la eficiencia de la celda

Esta fórmula de ajuste se basa en dos hipótesis principales:

- 1) El error cometido en la medición experimental se asocia directamente a la lectura del pH, y por tanto la lectura de potencial del sistema, E no presenta error.
- 2) El error asociado a la lectura del pH es sistemático proporcional.

El término $\left(\frac{\text{pH}_{\text{cal}} - \text{pH}_{\text{exp}}}{\text{pH}_{\text{cal}}} \right)$ de la ecuación A1.2, representa el error

en la lectura del pH con relación al pH de la solución buffer empleada para su calibración. Si analizamos este factor, se observa que cuando $\text{pH}_{\text{exp}} \rightarrow 0$, éste toma el valor de la unidad, re-arreglando la ecuación de ajuste:

$$\text{pH}_{\text{corregido}} = \text{pH}_{\text{exp}} \times (1 + \text{Ef}) \quad \mathbf{A1.3}$$

La eficiencia de la celda (Ef), se determinó mediante un proceso iterativo al graficar el potencial como una función del $\text{pH}_{\text{corregido}}$, calculado con la ecuación A1.2 (Figura A1.1) hasta la obtención del valor de pendiente ideal igual a -59.16 mV (25°C). Los valores de $\text{pH}_{\text{corregidos}}$ así obtenidos, se emplearon en el tratamiento y análisis de resultados.

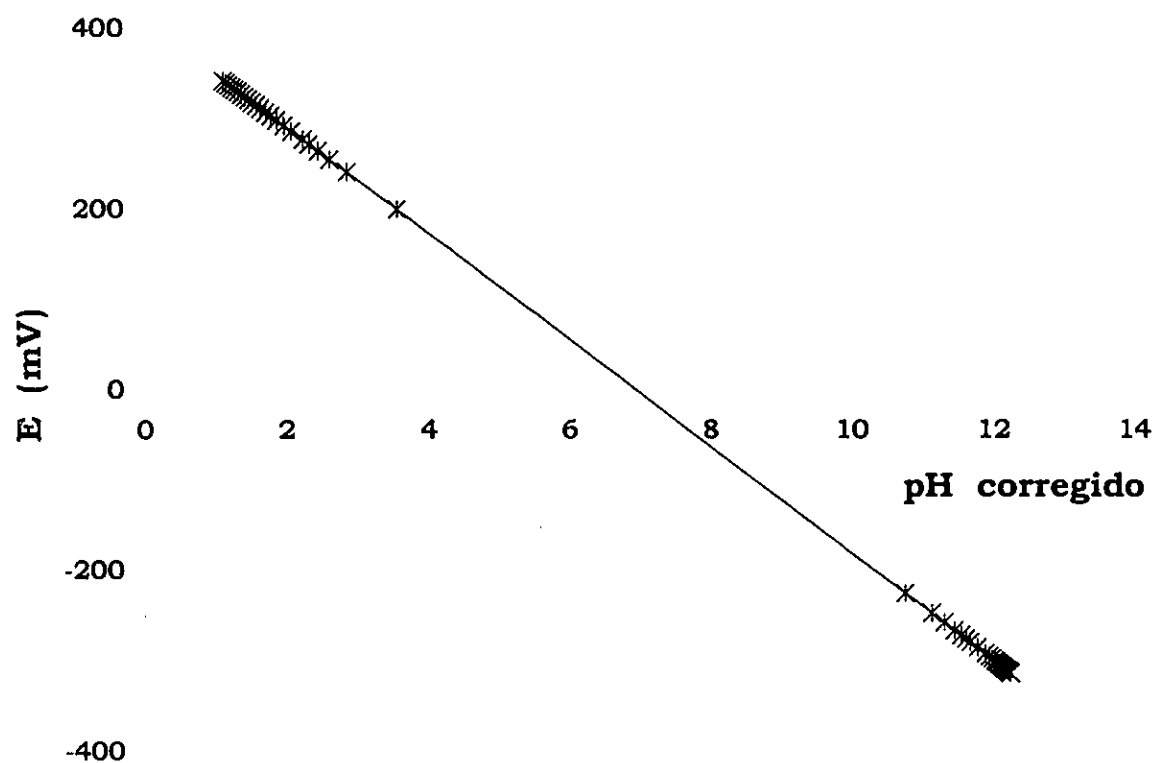


Figura A1.1. Gráfica del potencial (E) en función del $\text{pH}_{\text{corregido}}$

Referencias

- [1] Botello Pozos, Julio C. *Determinación de las constantes de formación de algunas especies del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ por potenciometría y resonancia magnética multinuclear*. Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa. 1996.

[2] Pérez Arévalo, J. Franco ***Análisis en el equilibrio químico de un sistema diprótico de concentración inicial Co por medio del modelo de perturbaciones aditivas.*** Tesis de Maestría. FES-Cuautitlán. 1997.

[3] ***A Guide to pH Measurement- The theory and practice of laboratory pH applications.*** Mettler-Toledo.

ANEXO 2

CORRECCIÓN DE LA

ABSORBANCIA

A2.1. Corrección de la absorbancia por dilución [1]

Cuando se realiza una titulación espectrofotométrica agregando la solución **B** de una bureta a una solución que contenga la solución **A** es posible observar cómo cambia la absorbancia del sistema resultante a cada adición de valorante.

Debido a que las adiciones de valorante aumentan el volumen de la solución, la concentración de la sustancia **A** y por tanto, su absorbancia *A*, disminuyen por dilución y por la propia reacción química. Para corregir los datos por el efecto de la dilución, basta con multiplicar cada valor de absorbancia por el factor de dilución (Ecuación A2.1):

$$A_{\text{corregida}} = A_{\text{obs}} \times \left(\frac{V + V_0}{V_0} \right) \quad \text{A2.1}$$

en donde:

A_{obs}, es la absorbancia observada por la solución

V₀, es el volumen inicial de la solución

V, es el volumen agregado del titulante

La absorbancia corregida se determina para todos y cada uno de los valores de absorbancia obtenidos durante la experimentación.

Referencia

[1] Ramette, Richard W. ***Equilibrio y Análisis químico***. Fondo Educativo Interamericano. E.U.A., 1983.

ANEXO 3

TRIANG Y SQUAD

A3.1. TRIANG [1,2]

El programa computacional TRIANG, escrito en lenguaje FORTRAN, estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en un sistema químico, partiendo de los valores de absorbancia (a diferentes longitudes de onda) para diferentes soluciones de un mismo sistema, y considerando el error de las lecturas de transmitancia (ΔT).

Suponiendo que el sistema cumple de la ley de Beer y la ley de aditividad, e involucrando la comparación entre los valores de absorbancia alimentados y los errores asociados a las mismas, TRIANG establece el número de especies químicas que absorben radiación electromagnética de acuerdo al siguiente algoritmo (Figura A3.1).

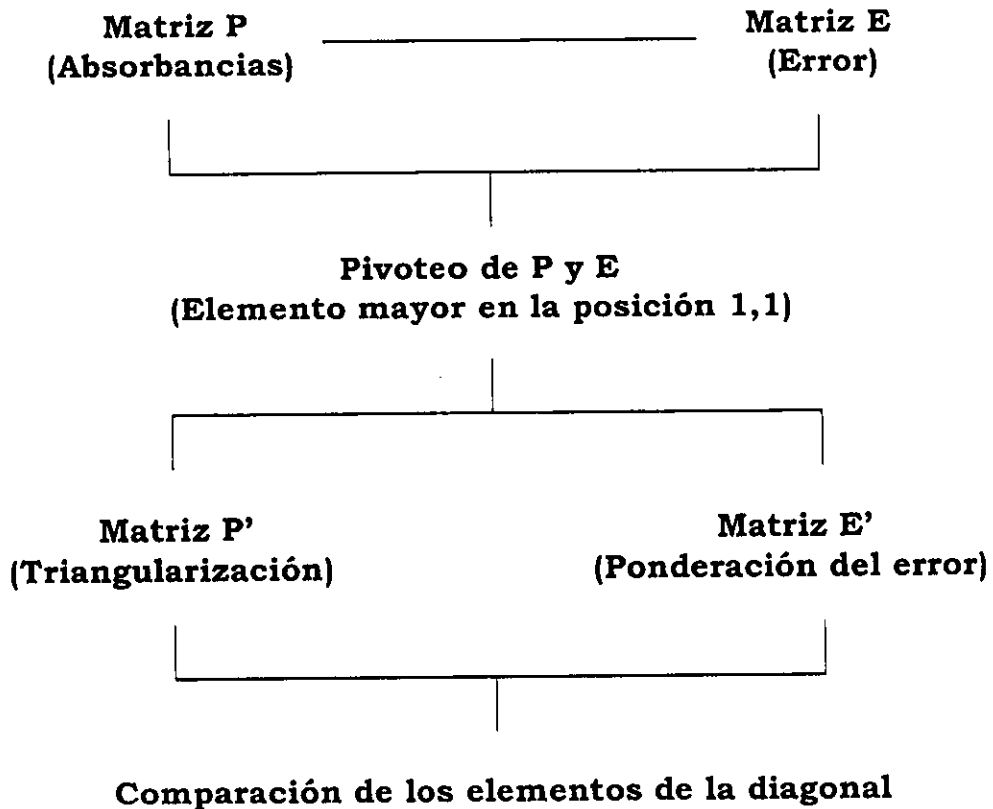


Figura A3.1. Algoritmo del programa TRIANG

El programa efectúa el cálculo de los elementos de la matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación del error en la absorbancia y la teoría de propagación del error. Al comparar los valores en las diagonales, verifica si el elemento $E'_{j,j}$ de la matriz de error multiplicado por tres es menor que el elemento $P'_{j,j}$ de la matriz de absorbancias; entonces se concluye que este elemento diagonal de la matriz de absorbancias es

diferente de cero. En caso contrario concluye que el mismo elemento es igual a cero.

El número de especies que absorben en el sistema se estima como la suma de los elementos $P'_{j,j}$ diferentes de cero.

El error en la transmitancia (ΔT) está asociado al error instrumental y al error volumétrico. El error instrumental es aquel que se comete en las lecturas de absorbancia y es función directa del espectrofotómetro empleado, mientras que el error volumétrico se encuentra relacionado con el material empleado en el manejo y medición de líquidos.

Para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo $0.003 \leq \Delta T \leq 0.01$.

A3.2. SQUAD [1,3]

SQUAD es un programa computacional diseñado por Legget, para el refinamiento de constantes de equilibrio, a partir de un modelo químico propuesto y con información espectrofotométrica obtenida a diferentes

longitudes de onda y diferente composición química de un sistema de estudio.

El modelo químico propuesto puede ser dependiente o independiente del pH y tener especies del tipo $M_m M'_l H_j L_i L'_q$, en donde $\{m, l, j, i, q\} \geq 0$.

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos -por mínimos cuadrados no lineales- empleando el algoritmo de Gauss-Newton:

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} \left(A_{i,k}^T - A_{i,k}^E \right)^2$$

en donde:

- | | |
|-------------------------------|---|
| I | todas la soluciones |
| NW | todas las longitudes de onda |
| $A_{i,k}^T$ | absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda |
| $A_{i,k}^E$ | absorbancia experimental por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda |

La resolución de la minimización requiere el cálculo de las absorbancias a la k-ésima longitud de onda en la i-ésima solución.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer; para lo cual SQUAD propone los coeficientes de absorptividad molar para cada especie y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

La convergencia se da cuando la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo en 0.001. Que este criterio se cumpla no implica tener el mejor refinamiento de las constantes debido a que puede ser el caso de una convergencia en un mínimo relativo.

Los parámetros estadísticos empleados por SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son:

- Parámetro de correlación (matriz)
- Desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}) y de las constantes (σ_{ctes})
- Desviación estándar por espectro (σ_{espectro})
- Desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar (σ_{coef})

El parámetro de correlación indica si existe una distribución conjunta de las Y y las X_i , es decir, se determina la asociación entre las variables.

Puede valer de 0 a +1 y es una medida de la dependencia de lineal entre las variables. Sin embargo, un coeficiente igual a 1 no siempre significa un buen juego de constantes refinadas.

σ_{datos} es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto; si éste es correcto, entonces el intervalo en el cual se deben encontrar las desviaciones estándar es de ± 0.0001 a ± 0.0004 .

El parámetro σ_{ctes} se considera aceptable si tiene un valor del orden del 1%, aunque no es fácil de lograr, mientras que los valores de los parámetros σ_{espectro} y σ_{coef} dependen de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

El análisis estadístico que presenta SQUAD, así como los intervalos que propone dependen en gran medida de la precisión del espectrofotómetro empleado, la cantidad de los datos alimentados y sobre todo de la complejidad química del sistema en estudio.

Referencias

- [1] Morales Pérez Adriana, *Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en sistemas acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*. Tesis de Maestría. FES-Cuautitlán, UNAM. 1993.
- [2] Hartley, F. R.; Burguess C. and Alcock R. M. *Solution Equilibria*. Wiley. 1980.
- [3] Legget. *Computational methods for determination of formation constants*. Plenum Press. 1985.

ANEXO 4

CÁLCULO DEL ΔE_{gap}

A4.1. Definición de ΔE_{gap}

Las interacciones entre los niveles atómicos de energía de una red cristalina, dan como resultado una serie de bandas de energía permitidas (Figura A4.1); la banda de mayor energía ocupada por electrones es llamada **banda de valencia** (BV) y la banda de menor energía que se encuentra desocupada es llamada **banda de conducción** (BC). La diferencia de energía que se localiza entre la banda de valencia y la banda de conducción es llamada **banda o brecha de energía** (*energy gap*, ΔE_{gap}), en otras palabras ΔE_{gap} es una medida de la energía requerida para transferir un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción [1,2]

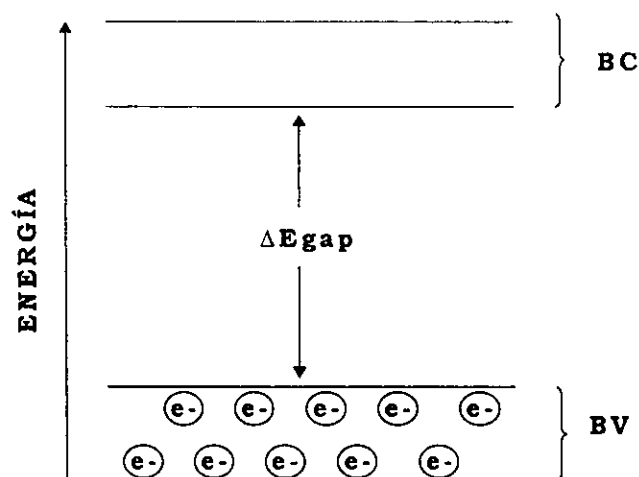


Figura A4.1. Diagrama de bandas de energía para sólidos.

(Tomado de *J. Chem. Educ.*, 48(12), 1971)

Para materiales aislantes, ΔE_{gap} es muy grande (mucho mayor de 3 eV) mientras que para aquellos que son considerados semiconductores adquiere un valor intermedio. En el caso de los metales la banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada.

A4.2. Cálculo de ΔE_{gap}

A4.2.1 Estimación rápida del ΔE_{gap} [1-3]

Los electrones pueden ser excitados desde la BV a la BC mediante la absorción de energía radiante sólo si esta energía es igual o mayor que ΔE_{gap} , debido a esto la absorción de luz ocurre cuando la energía de un cuanto ($h\nu$) iguala el ΔE_{gap} . **[1]** (Ecuación A4.1).

$$\Delta E_{\text{gap}} = h\nu_{\text{gap}} = hc/\lambda_{\text{gap}} \quad \text{(A4.1)}$$

considerando que $h=6.626 \times 10^{-34}$ Js, $c=2.998 \times 10^{17}$ nm s⁻¹ y $1\text{eV}=1.602 \times 10^{-19}$ J tenemos entonces que:

$$\Delta E_{\text{gap}} = \left(\frac{1240}{\lambda_{\text{gap}}} \right) \text{ eV} \quad (\text{donde } \lambda \text{ está expresada en nm})$$

(A4.2)

La longitud de onda λ_{gap} puede ser determinada en el punto del espectro de absorción de un semiconductor, en donde existe un cambio abrupto de la pendiente. Esto se realiza encontrando la intersección de las dos tangentes trazadas cerca del punto de inflexión (Figura A4.2)

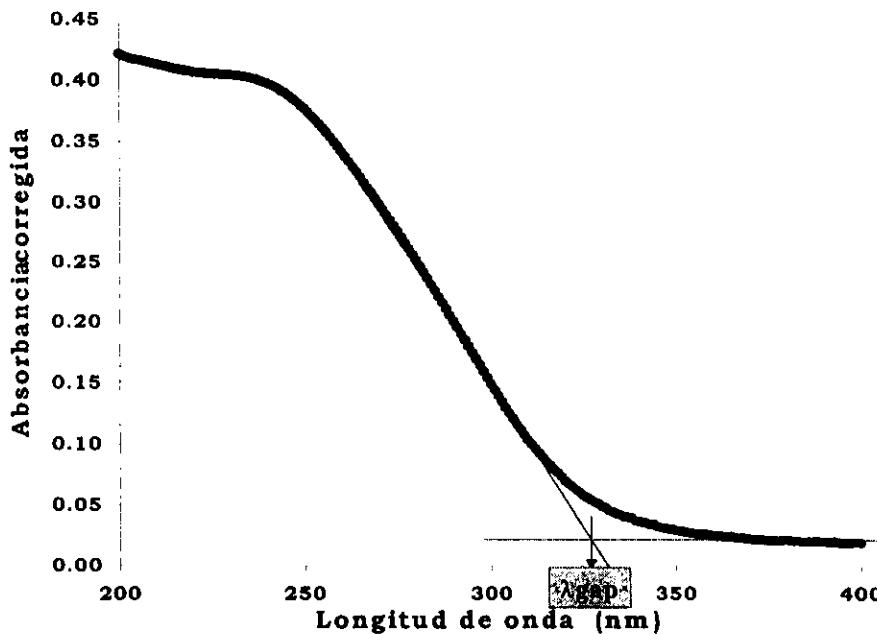


Figura A4.2. Estimación del λ_{gap} a partir del espectro de absorción de un semiconductor.

Este procedimiento no es muy preciso, ya que depende de un solo valor de longitud de onda, pero ayuda a estimar rápidamente el valor de ΔE_{gap} .

A4.2.2 Cálculo preciso del ΔE_{gap} [4-7]

Si se desea obtener con mayor precisión el valor de ΔE_{gap} , se necesita elucidar la naturaleza de las transiciones ópticas del material semiconductor. Para ello es necesario calcular las funciones $(\alpha hv)^{1/m}$, en donde α es el coeficiente de absorptividad, m es un parámetro que se relaciona con la naturaleza de la transición óptica ($m=1/2$ si la transición es directa permitida y $m=2$ si la transición es indirecta asistida por fonones). Graficando $(\alpha hv)^{1/m}$ vs. hv (considerando aquellas λ del espectro en donde la absorbancia aumenta rápidamente, como se muestra en la Figura A4.3) y realizando la regresión lineal de la curva obtenida, el valor correspondiente de m será aquel con el cual se haya obtenido una línea recta.

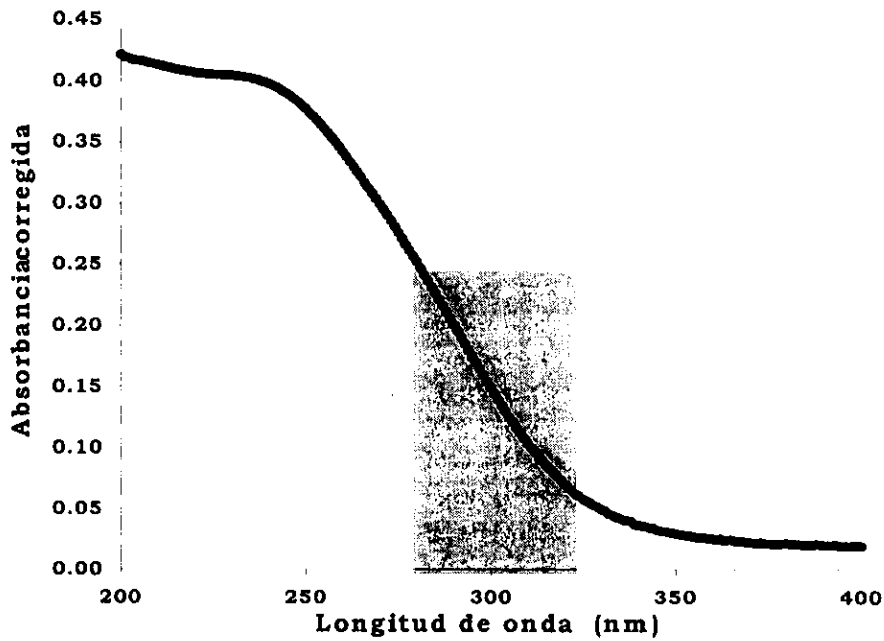


Figura A4.3. Datos de absorbancia y longitudes de onda considerados para el cálculo de m .

Utilizando el intervalo de datos mostrado en la parte sombreada de la Figura A4.3, se realizó la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/m}$ vs. $h\nu$ empleando valores de $m=1/2$ y $m=2$. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura A4.4. En ella es posible observar que aquel valor de m que ajusta a una línea recta es $m=2$, el cual es característico de una transición electrónica indirecta asistida por fonones.

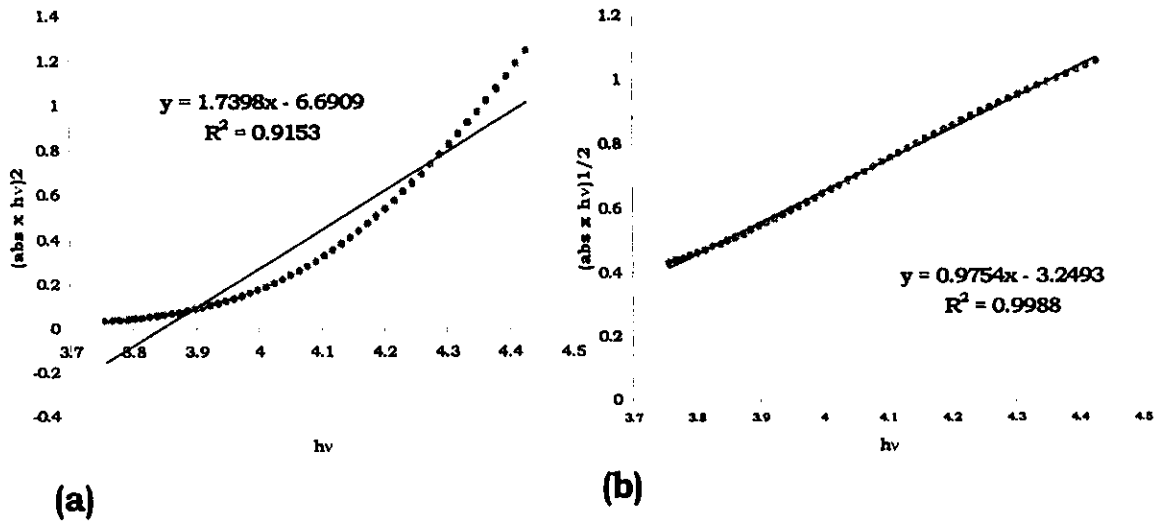


Figura A4.4. Curvas $(\alpha hv)^{1/m}$ vs. $h\nu$ para la obtención del valor de m :(a)considerando $m=1/2$ y (b) considerando $m=2$.

Una vez que se ha elucidado el tipo de transición y se conoce el valor de m , se puede calcular el valor de ΔE_{gap} . Para ello debe considerarse que el coeficiente de absorción es una función del ΔE_{gap} y de la energía aplicada al sistema (Ecuación A4.3)

$$\alpha = \frac{A' (h\nu - \Delta E_{gap})^m}{h\nu} \quad (A4.3)$$

en donde A' es una constante de absorción. Si de la ecuación anterior se despeja $(\alpha h\nu)^{1/m}$, se obtiene la Ecuación A4.4. Graficando $(\alpha h\nu)^{1/m}$ vs. $h\nu$ se obtendrá una línea recta cuya ordenada al origen equivale a valor de ΔE_{gap} .

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = (A')^{1/m} (h\nu - \Delta E_{\text{gap}}) \quad (\text{A4.4})$$

Como puede observarse la obtención del valor de ΔE_{gap} por este método es más precisa puesto que involucra un mayor número de datos experimentales en el cálculo. Utilizando este método se calcularon los valores de ΔE_{gap} para las diferentes soluciones estudiadas en este trabajo.

Referencias

- [1] Ibanez, Jorge G. and Omar Solorza. *J. Chem. Educ.* 68(10), 872-875, 1991.

[2] Ibanez, Jorge G., Flora Gómez, et. al. **J. Chem. Educ.** 74(10), 1205-1207, 1997.

[3] Juster, Norman J. **J. Chem. Educ.** 40(9), 489-496, 1963.

[4] Rajeshwar, K. and Ibanez, J. **Environmental electrochemistry: Fundamental and applications in pollution abatement.** Academic Press. 1997.

[5] Claudius Kormann, Detlef W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann. **J. Phys. Chem.** 1988, 92, 5196-5201.

[6] Jacques Moser and Michael Grätzel. **J. Am. Chem. Soc.** 1983, 105(22), 6547-6554.

[7] Ladislav Kavan, Tiziana Soto and Michael Grätzel. **J. Phys. Chem.** 1993, 97, 9443-9498.