



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE ÓXIDOS MIXTOS (Ti_x-Si_{1-x}) O₂
(x ≤ 0.25) OBTENIDOS POR EL
MÉTODO SOL-GEL VÍA
HIDROTHERMAL**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE**

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ MANUEL MORALES MATÍAS



MEXICO, CD. MX.

2016



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROFESORA: AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
VOCAL: PROFESORA: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
SECRETARIO: PROFESOR: JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES
1^{ER} SUPLENTE: PROFESORA: SUSANA PORCEL GARCÍA
2^{DO} SUPLENTE: PROFESOR: ANTONIO GARCÍA VILA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Materiales y Nanotecnología, Laboratorio 1-LUCE, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), Ciudad Universitaria, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

José Ocotlán Flores Flores

SUPERVISOR TÉCNICO

Roberto Mendoza Serna

SUSTENTANTE

José Manuel Morales Matías

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar, al Dr. José Ocotlán Flores Flores por su excelente apoyo, asesoría, paciencia y conocimientos brindados a lo largo de la realización de este proyecto, demostrando una gran calidad humana, tanto en el ámbito académico como personal.

Al apoyo económico recibido por parte del programa de Desarrollo vanguardista de sistemas anticorrosivos base agua de alto desempeño, clave 198219 y 213266. Convocatoria de Estímulos a la Investigación, Desarrollo Tecnológico del CONACYT.

Al Dr. Roberto Mendoza Serna por su asesoría, recomendaciones y retroalimentación durante la realización de este trabajo y por enseñarme que el aprender también puede ser divertido.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por haberme permitido hacer uso de sus instalaciones y por las facilidades académicas que me brindaron durante toda mi estancia.

A todo el equipo que integra el Departamento de Materiales y Nanotecnología del CCADET, por su guía, conocimientos y excelente apoyo.



Índice

Nomenclatura	1
Resumen	2
Hipótesis	3
Objetivos	3
1. Introducción	5
2. Antecedentes	13
2.1 Método sol-gel	13
2.1.1 Historia	13
2.1.2 Alcóxidos como precursores	14
2.1.3 Ventajas y desventajas del método sol-gel	16
2.1.4 Mecanismo de reacción	17
2.1.5 Efecto de catálisis ácida y básica	18
2.2 Método hidrotermal	19
3. Metodología experimental	24
3.1 Síntesis	25
3.2 Tratamiento hidrotermal y secado	27
3.3 Tratamiento térmico de las muestras (Ti _x -Si _{1-x}) O ₂ , x≤0.25	28
3.4 Técnicas de caracterización de los materiales (Ti _x -Si _{1-x}) O ₂ , x≤0.25	28
3.4.1 Análisis TG-CDB simultáneo	28
3.4.2 Espectroscopia infrarroja	28
3.4.3 Espectroscopia Raman	29
3.4.4 Difracción de rayos X	29
3.4.5 Área superficial por fisisorción de N ₂ , BET	29
3.4.6 Microscopía electrónica de barrido	29
4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	29
4. Discusión y análisis de resultados	31
4.1 Análisis térmico	31
4.2 Difracción de rayos X, DRX	37
4.2.1 Comportamiento de los materiales en función de la temperatura	38
4.2.2 Tamaño de cristal	39
4.3 Espectroscopia Raman	40
4.4 Espectroscopia infrarroja	43





4.5 Área superficial por fisisorción de N ₂ , BET	46
4.6 Microscopia electrónica de barrido	49
4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	51
5. Conclusiones	54
6. Anexos	56
Anexo A: Técnicas de caracterización	56
A.1 Espectroscopia IR.....	56
A.2 Difracción de rayos X, DRX.....	58
A.3 Espectroscopia Raman	61
A.4 Área superficial por fisisorción de N ₂ , BET	63
A.5 Análisis térmogravimétrico (TG).....	67
A.6 Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	68
A.7 Espectroscopia UV-Vis.....	69
A.8 Microscopia electrónica de barrido	72
Anexo B: Cálculos estequiométricos	73
Anexo C: Mecanismos de reacción de los óxidos mixtos	76
Anexo D: Cálculo de la presión en el reactor de acero ASI-316.....	77
Anexo E: Cálculo del tamaño de cristal	79
Anexo F: Calculo de la energía de banda prohibida (Band gap).....	80
Anexo G: Termograma de TiO ₂ de anatasa y rutilo.....	84
Anexo H: Puntos de ebullición de disolventes	85
Anexo I: Espectros infrarrojos de dos fases alotrópicas del TiO ₂	86
Anexo J: Parámetros de red de las fases cristalinas de TiO ₂	87
Anexo K: Patrón de difracción de anatasa	88
Anexo L: Propiedades críticas del dióxido de carbono (CO ₂).....	89
7. Referencias y bibliografía.....	91





Nomenclatura

ATG:	Análisis termogravimétrico
BET:	Brunauer, Emmet Teller
BuTi:	butóxido de titanio
CDB:	Calorimetría diferencial de barrido
Eg:	Energía de banda prohibida
FTIR:	Fourier Transformation Infrared (Infrarrojo por Transformada de Fourier)
MCM-41:	Mobil Composition of Matter No. 41
MEB:	Microscopia electrónica de barrido
SBA-15:	Santa Bárbara Amorphous No. 15
TEOS:	Abreviatura en inglés para el tetraetilortosilicato
TG:	Termogravimétrico
TMOS:	Abreviatura en inglés para el tetrametóxido de silicio.
UV-Vis:	Ultravioleta- Visible





Resumen

Los materiales porosos son de gran utilidad en la industria debido a que pueden ser empleados como filtros, tamices moleculares, membranas y como soportes catalíticos entre otras importantes aplicaciones. El soporte catalítico, gracias a su porosidad y alta área superficial por gramo, es la matriz donde en general se deposita una fase activa para acelerar una reacción química. Los soportes pueden ser cristalinos o amorfos.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de óxidos mixtos compuestos de SiO_2 y TiO_2 que presentan entre sus propiedades: una alta área específica, son mesoporosos y amorfos con impurezas de anatasa. Para su síntesis, se utilizó como precursores a los alcóxidos tetraetóxisilano y butóxido de titanio (TEOS y BuTi) respectivamente, utilizando un método de síntesis combinado vía sol-gel e hidrotermal. Los materiales sintetizados, se presentan en función del aumento de la relación molar del TiO_2 y para su caracterización se utilizaron las técnicas de análisis térmico, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG/CDB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja (IR) área superficial por fisisorción de N_2 , microscopia de electrónica barrido (MEB) y espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis).





Hipótesis

Se sabe que los óxidos de silicio y titanio (SiO_2 y TiO_2) se pueden sintetizar de forma independiente a partir de los alcóxidos respectivos con un alto grado de pureza, a partir de un mecanismo de hidrólisis y condensación, entonces, es factible sintetizar un óxido mixto de éstos dos óxidos, a partir de una mezcla homogénea de los alcóxidos respectivos favorecido por un método hidrotermal.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar un material compuesto por óxidos mixtos de $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{1-x}) \text{O}_2$ ($x \leq 0.25$) utilizando un método combinado sol-gel/hidrotermal.

Objetivos Específicos

Caracterizar los materiales sintetizados variando la composición molar del TiO_2 en un intervalo de 0 a 25%, utilizando las técnicas: espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, análisis térmico (TG-CDB) simultáneo, difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y área superficial por fisisorción de N_2 .





Introducción





1. Introducción

El uso de materiales porosos, se remonta hasta los egipcios, alrededor del año 1550 A.C., quienes fueron los primeros en utilizar carbón vegetal, empleándolo como purificador de aguas y desodorizante, además, de que era utilizado como remedio medicinal. Fue hasta en el siglo XVIII cuando se comenzó con el estudio de la naturaleza de este tipo de materiales, pero no fue, sino hasta el siglo XIX, cuando tomaron un papel relevante [1].



Figura 1. Carbón vegetal.

En los últimos 50 años, se han desarrollado métodos de preparación, caracterización y procesamiento de este tipo de materiales, lo que ha permitido su uso son en campos como, energía, catálisis y procesos de separación, entre otros. Actualmente con el desarrollo de los nuevos métodos de obtención, el panorama se ha ampliado y ofrece a futuro nuevas aplicaciones.

Debido a sus características físico-químicas, los materiales porosos, por sus diversas aplicaciones, son de un gran interés científico y tecnológico. Las características de un sólido poroso, varían, dependiendo de su tamaño, forma de los poros, composición del material y área superficial (véase anexo A.4). La porosidad del sólido afecta la reactividad química y física cuando interacciona con un gas o un líquido. Un material poroso, tiene cavidades, canales o intersticios. Los materiales que contienen poros existen ya sea de forma sintética o natural. Un material poroso, de manera natural se encuentra como, arcilla, tejido biológico (huesos) y en rocas ó minerales, como el carbón. En forma sintética, algunos ejemplos más representativos son, compuestos a base de SiO_2 (sílice) como, MCM-41 y SBA-15 (materiales mesoporosos) [1]. Sin embargo, existen materiales





híbridos, tales como, las zeolitas, que están compuestas por tetraedros formados por un catión y cuatro átomos de oxígeno [1]. El catión puede ser silicio, aluminio o incluso germanio. Figura 2.

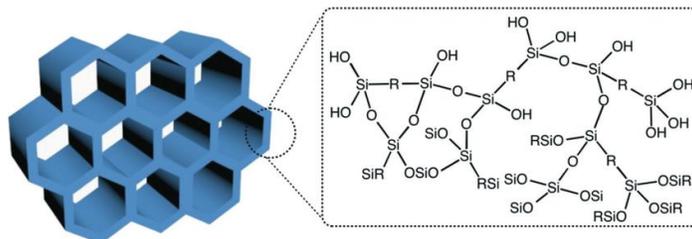


Figura 2. Estructura de MCM-41.

Un material poroso, puede ser clasificado según su tamaño de poro [2], como se presenta a continuación:

- Microporosos: poseen un tamaño de poro menor a 2 nm.
- Mesoporosos: poseen un tamaño de poro entre 2 a 50 nm.
- Macroporosos: poseen un tamaño de poro mayor a 50 nm.

La presencia de microporos en el sólido, da lugar a áreas superficiales elevadas generalmente $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras, si el material es mesoporoso, el área superficial disminuye. Finalmente, si el material es macroporoso, el área superficial es muy baja, $<50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las zeolitas, mejor conocidas como aluminosilicatos, especialmente las de tipo sintético, considerados también como óxidos mixtos, están compuestas de óxido de aluminio y silicio (SiO_2 y Al_2O_3). Son compuestos que se caracterizan por ser microporosos y son usados ampliamente en la industria petroquímica como catalizadores selectivos. La selectividad de dichos materiales, se basa en la distribución estrecha de poro, lo que permite que un cierto número de moléculas pasen o entren a través de los poros [2]. En la figura 3, se presenta la distribución del tamaño de poro de algunos materiales porosos característicos.



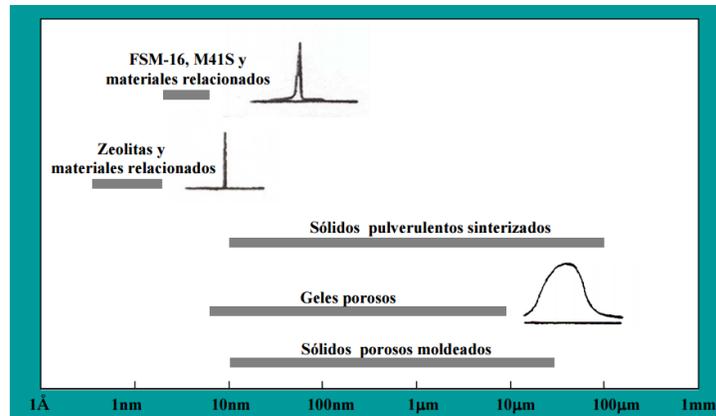


Figura 3. Tamaños de poros característicos de algunos materiales porosos.

Las aplicaciones de sólidos porosos son diversas, son empleados como absorbentes, tamices moleculares o como catalizadores en diferentes procesos industriales. Algunos óxidos sólidos metálicos, son de gran interés debidos a que son buenos adsorbentes y presentan tamaños de poro de entre 2 a 50 nm, altamente ordenados, con una área específica, entre 100 a 1000 m²/g.

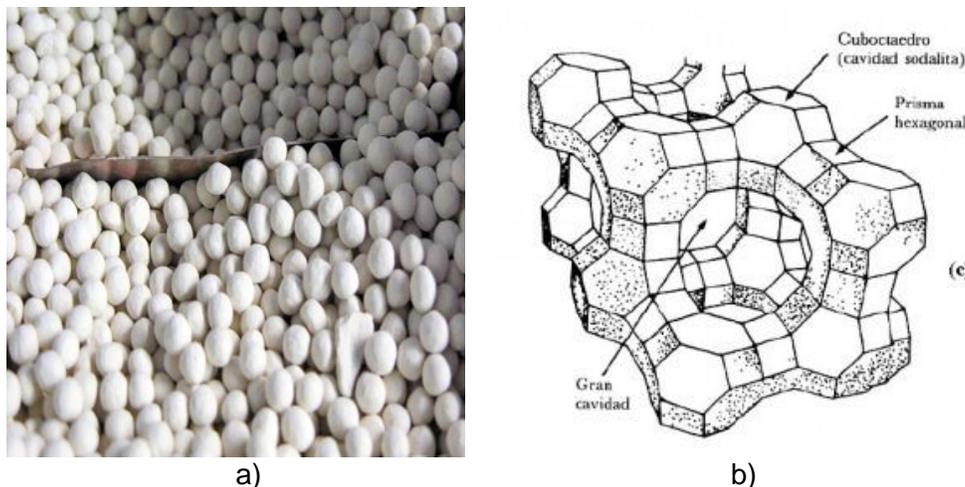


Figura 4. a) Zeolita sintética (izq.) y representación esquemática de su estructura (der).

La SiO₂ es un compuesto que puede presentar alta porosidad y área superficial. La sílice, para aplicaciones específicas, debe de tener una morfología particular [4]. El SiO₂ es muy estable térmicamente y posee excelentes propiedades mecánicas y además es inerte.





Generalmente, el SiO_2 , se coordina con el oxígeno para formar estructuras tetraédricas tipo silicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$, donde el átomo de silicio, ocupa el centro de un tetraedro regular y los átomos de oxígeno los vértices [3]. Se encuentra naturalmente como silicatos, en formas amorfas y cristalinas (obsidianas) y raramente se le encuentra en su forma elemental. La forma amorfa, es más reactiva que la forma cristalina, ésta última, se caracteriza por ser muy dura y poco soluble [3]. Dentro de los compuestos comunes que podemos encontrar destacan óxido de silicio (SiO_2 ó sílice) y los silicatos conocidos como arena, cuarzo, amatista, ágata, jaspe y ópalo. Por ejemplo, un precioso ópalo está compuesto de partículas de sílice amorfo [7]. Los ingredientes esenciales requeridos para formar ópalos, son un abundante suministro de sílice soluble fácilmente y una fuente de agua. Involucrando a la sílice soluble en repetidos pasos de hidrólisis y condensación, las cuales, dirigen a especies de polisilicatos acuosos, para formar partículas de SiO_2 [7]. Algunas gemas y piedras semipreciosas como la amatista, el ópalo, circón o el ágata, son cristales de cuarzo con impurezas de otros elementos, particularmente metales, que les confieren un color característico. Además de los silicatos, se encuentran los feldespatos, tales como el granito y mica, entre otros.



a)



b)



c)

Figura 5. Diferentes compuestos a base de SiO_2 presentes en la naturaleza a) cuarzo, b) obsidiana y c) feldespato

Dentro de las fases cristalinas alotrópicas más abundantes y estudiadas formadas por óxido de silicio, SiO_2 , se encuentran: cuarzo, tridimita y cristobalita, las cuales, se diferencian entre sí, en la forma de cómo se unen los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La sílice, cristaliza como cuarzo por debajo de los $870\text{ }^\circ\text{C}$, como tridimita entre 870 y $1470\text{ }^\circ\text{C}$ y como cristobalita, por encima de esta temperatura. A temperatura ambiente, la cristobalita y la tridimita son metaestables, y tienden a reunirse en





agrupamientos compactos similares al cuarzo [3]. La estructura más abierta de estas especies les permite alojar iones alcalinos o alcalinotérreos más grandes en el momento de la cristalización, por lo que, la tridimita y la cristobalita pueden presentar más impurezas que el cuarzo [3].

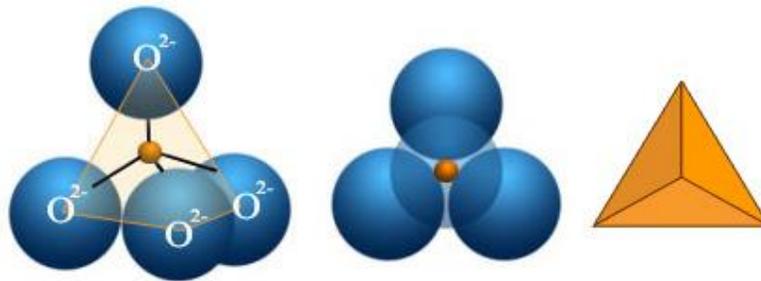


Figura 6. Estructura tetraédrica característica del SiO_4 .

Mientras el TiO_2 , por el contrario, no es estable térmicamente y su área superficial específica es muy baja (30-50 m^2/g), la cual, disminuye a temperaturas altas, debido a las transformaciones de fase y el crecimiento cristalino [4].

El TiO_2 , por sí solo, no se encuentra en estado puro en la naturaleza, la mayor parte de las veces, se encuentra en rocas ígneas combinado con otros elementos. La titania, es un compuesto alotrópico por lo que puede encontrarse en tres diferentes formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La anatasa y la brookita son las fases cristalinas menos abundantes en la corteza terrestre, mientras que, el rutilo, por encontrarse en mayor abundancia, constituye la principal fuente para extracción de titanio [5]. Las fases alotrópicas del TiO_2 , se forman a diferentes intervalos de temperatura: En primer lugar, el rutilo, se forma entre 800 y 1200 $^{\circ}\text{C}$; en segundo lugar, la anatasa, se presenta a temperaturas inferiores a 600 $^{\circ}\text{C}$, y finalmente, la brookita, que se forma a temperaturas por debajo de los 400 $^{\circ}\text{C}$ [5].



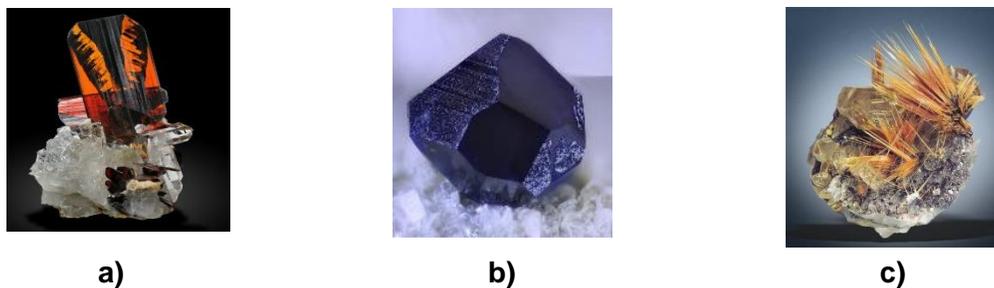


Figura 7. Formas cristalinas de TiO_2 presentes en la naturaleza a) brookita b) anatasa y c) rutilo.

El TiO_2 , es un semiconductor, y cuando es irradiado con luz UV, presenta propiedades fotocatalíticas, este efecto, fue reportado por primera vez por Akira Fujishima en 1972 [6]. Las propiedades que exhibe el TiO_2 , dependen de su fase alotrópica, tamaño de cristal y consecuentemente de su área superficial. La titania en forma amorfa, presenta una actividad fotocatalítica despreciable respecto a su contraparte en forma de anatasa [4]. Actualmente, la anatasa, es una de las tres fases alotrópicas del TiO_2 más utilizadas como fotocatalizador.

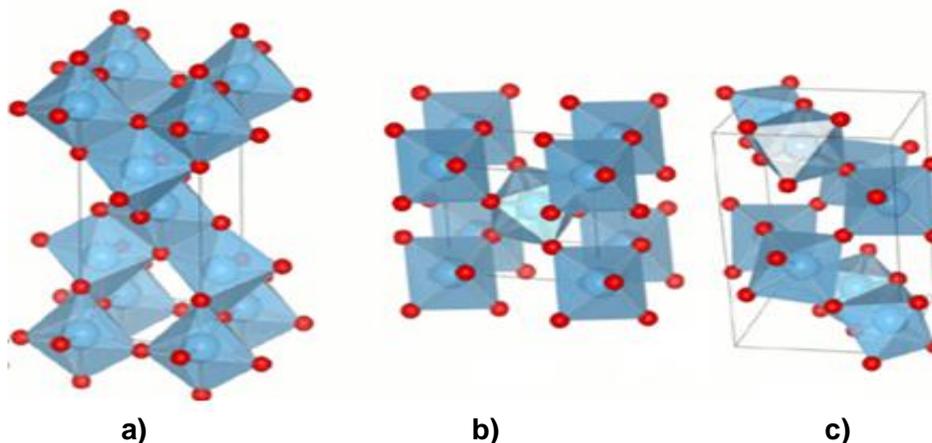


Figura 8. Fases cristalinas del TiO_2 a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.

La investigación de sólidos porosos, ha dado lugar a la síntesis de nuevos tipos de materiales, por diferentes métodos, un ejemplo que destaca son los sólidos mesoporosos híbridos [1].





Existen diferentes métodos para su obtención: reacción en estado sólido, método hidrotermal, co-precipitación y sol-gel, entre otros. Para la obtención de un material poroso híbrido sintético, se necesita tener cierto control de las condiciones experimentales. El método sol-gel, es uno de los más efectivos, para controlar las propiedades texturales y características superficiales de un material poroso.





Antecedentes





2. Antecedentes

2.1 Método sol-gel

2.1.1 Historia

El interés por el proceso sol-gel, comenzó a mediados del siglo XIX con los estudios de Ebelmany Graham [3]. Estos Investigadores observaron que la hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) cuya fórmula molecular es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bajo condiciones ácidas, producía SiO_2 en forma de un material vítreo. Esto fue retomado por Geffcken [7] en los años 1930's, proponiendo que los alcóxidos podrían ser usados para la preparación de películas de óxidos de silicio.

Para el estudio e investigación de las películas de óxidos de silicio, se consideraron varias teorías en las que el gel, es considerado como un sol coagulado. De éste modo, las partículas enlazadas, están rodeadas por una capa de agua tal como en una emulsión. Y con lo que Graham [7] demostró, es que el agua en el gel de sílice, puede intercambiarse por disolventes orgánicos, argumentando en favor de la teoría, de que el gel, consiste en una red sólida con porosidad continua. La red de la estructura de sílice, fue aceptada en los años 1930's, en gran parte, debido al trabajo de Hurd [8] quién demostró, que la red polimérica, consiste de un esqueleto polimérico de ácido silícico envuelta en una fase líquida continua. Gracias a estas contribuciones, se pudo entender de una mejor manera, los procesos involucrados y el establecer una definición adecuada.

El proceso sol-gel, puede ser descrito como una red de óxidos, formada por reacciones de policondensación por medio de un precursor molecular en un líquido.

El sol es un conjunto de partículas coloidales dispersas en líquido, donde las partículas pueden ser amorfas o cristalinas. El tamaño de las partículas coloidales está en un intervalo de 1-100 micrómetros [9], mientras que el gel, consiste en una red continua tridimensional encerrada en una fase líquida, un gel coloidal, donde la red es una construcción por la coalescencia de partículas coloidales.





2.1.2 Alcóxidos como precursores

Los precursores más utilizados del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, que sufren reacciones de hidrólisis y condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de condensarse pueden formar lentamente un gel. En general, en su estructura molecular $M(OR)_n$, los alcóxidos, tienen como átomo central a un metal o un metaloide (M) y están rodeados por cuatro ligandos, que pueden ser cadenas lineales o ramificadas de grupos alcóxido (OR).

Los alcóxidos metálicos, en general son muy reactivos, debido a que el grupo alcóxido es altamente electronegativo, por lo que, los cuatro grupos que rodean al metal (M) lo hacen más susceptible de un ataque nucleofílico, siendo un mejor grupo saliente.

Sin embargo, hay diversos factores que distinguen el uso de alcóxidos metálicos y alcóxidos provenientes del grupo IV de la tabla periódica, especialmente, los alcóxidos de silicio, que son los más utilizados y más estables respecto a los precursores provenientes de alcóxidos metálicos [10], que son muy reactivos con el agua, sufriendo reacciones de hidrólisis y condensación instantánea (Ver Anexo C). La reacción de hidrólisis y condensación, produce una dispersión coloidal, cuando las condiciones experimentales de hidrólisis son controladas. Para lograr obtener un gel de manera exitosa, se usa un alcohol como disolvente, retrasando la hidrólisis del alcóxido. Los alcóxidos más estudiados y más usados reportados en la literatura del proceso sol-gel, son el tetrametóxisilano o tetrametóxido de silicio (TMOS) y el tetraetilortosilicato ó tetraetóxido de silicio (TEOS) siendo este último, el precursor de silicio más utilizado.



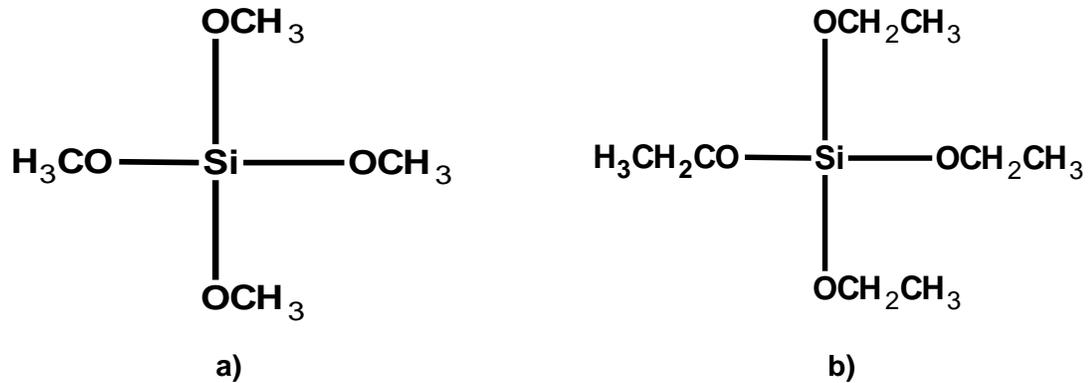


Figura 9. Moléculas de alcóxidos de silicio más utilizados a) TMOS y b) TEOS.

El tiempo entre la formación del gel durante el secado, es conocido como envejecimiento y durante este periodo de envejecimiento del gel, continúan llevándose a cabo, las reacciones de hidrólisis y condensación. En esta etapa, también ocurre la eliminación del disolvente y agua, lo que produce que el material se contraiga. La mayoría de los geles, son amorfos, incluso después de haberse secado, pero algunos, pueden formar estructuras cristalinas por efecto de la calcinación, al calentarse [9].

En la etapa de secado, con la remoción del disolvente, se puede obtener como producto seco un material tipo aerogel y/o un xerogel. Los aerogeles, son materiales obtenidos por secado en condiciones supercríticas, empleando CO_2 para eliminar el disolvente al incrementar la temperatura y presión por arriba del punto crítico (ver anexo L). Mientras que los xerogeles, son obtenidos por evaporación del disolvente y agua hacia la atmósfera a temperatura ambiente, y mientras esto ocurre, la estructura de gel se contrae. Además de estos materiales, es posible obtener una gran variedad de ellos, siguiendo procesos de secado combinados con tratamientos térmicos y procesos, tal como se esquematiza en la siguiente figura 10.



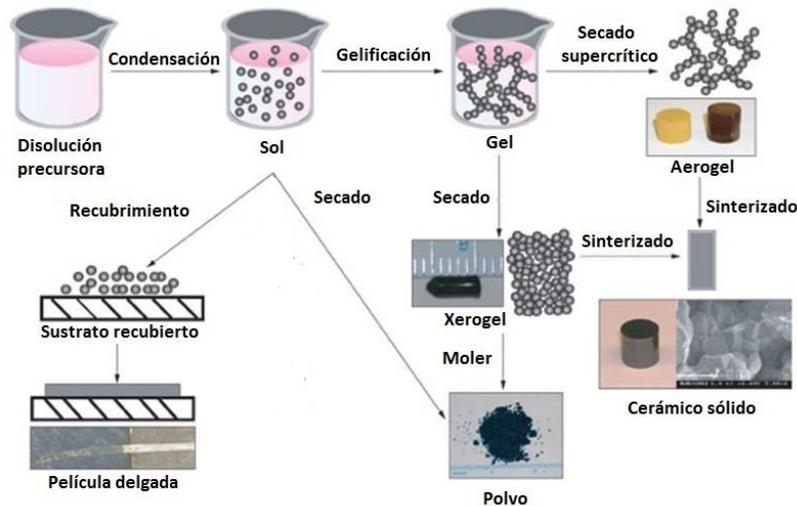


Figura 10. Esquema del método sol-gel y sus diferentes etapas.

2.1.3 Ventajas y desventajas del método sol-gel

El método sol-gel, tiene como característica fundamental, el poder obtener un material homogéneo a nivel molecular, con una pureza que depende de los precursores, los cuales, generalmente son muy puros. Además, la síntesis, se realiza en condiciones normales de presión y temperatura comparadas con otros métodos tradicionales, por ejemplo reacciones en fase sólida, por lo que se convierte, en una alternativa atractiva en la preparación de nuevos materiales. A continuación se resumen algunas de sus ventajas y desventajas potenciales [11,12]:

Ventajas

- Muy alta homogeneidad.
- Alta área superficial y tamaño de poro regulado.
- Mayor estabilidad térmica.
- Facilidad en la preparación.

Desventajas

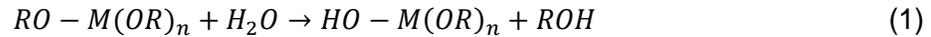
- El costo de los precursores es alto.
- Control adecuado de las condiciones ambientales.
- Limitada producción a escala.





2.1.4 Mecanismo de reacción

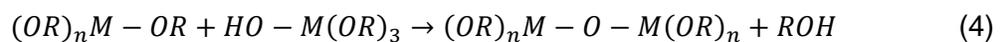
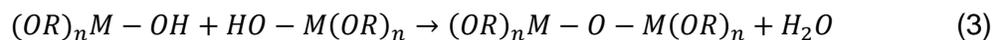
En la primera etapa, se lleva a cabo una reacción de hidrólisis [7], que se puede expresar de la forma siguiente (1):



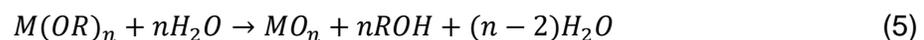
En donde: R representa un radical alquilo, OR es un grupo alcóxido y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y tipo de catalizador, la hidrólisis puede ser parcial o completa (todos los grupos OR son reemplazados por OH), como se presenta en la ecuación (2).



A continuación, dos moléculas hidrolizadas pueden llevar a cabo la reacción de condensación, formando entre ellas un puente de oxígeno y liberando una molécula de agua (ecuación 3), oxolación [7]. Si la reacción de hidrólisis no es completa, entonces una molécula parcialmente hidrolizada, también pueden llevar a cabo la reacción de condensación, interactuando con un grupo etóxido formando entre ellas un puente de oxígeno y liberando una molécula de un alcohol ecuación (4), alcohoxolación [7].



Ambas reacciones (hidrólisis y condensación) ocurren casi simultáneamente y generalmente quedan algunos grupos etóxido atrapados en el óxido formado. En general, la reacción global se puede expresar como la ecuación (5):



La estructura y morfología del óxido resultante depende de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación (alcohoxolación, oxolación). La reactividad de los precursores de sílice ha sido ampliamente investigada, sin embargo, no es el caso de los alcóxidos de metales de transición.

Cabe mencionar que la estructura del sólido no se puede relacionar con un mecanismo en particular de reacción, debido a que hay una gran cantidad de





parámetros implicados en las reacciones de hidrólisis y condensación, al igual que en los procesos de gelificación y secado, que afectan al material [1].

2.1.5 Efecto de catálisis ácida y básica

Inicialmente, los reactivos TEOS y agua, se pueden hidrolizar en medio ácido o básico (H^+ ó OH^-) siguiendo dos mecanismos de reacción ligeramente diferentes [12]. Los mecanismos que dan lugar a la hidrólisis y posterior condensación del alcóxido, se presentan en el Anexo C. La hidrólisis, ocurre cuando se forma un grupo silanol ($\equiv Si-OH$) por el desplazamiento de un grupo alcóxido. El proceso se repite hasta lograr el desplazamiento total de los grupos alcóxidos. Finalmente, la interacción entre los grupos silanoles, produce un puente de oxígeno y libera una molécula de agua, por lo que el proceso global de condensación, da lugar a la formación de un gel. En el caso de la reacción catalizada en medio ácido, la condensación toma lugar después de 96 horas, mientras que en medio básico, la condensación ocurre de forma instantánea. Cuando la hidrólisis ocurre en condiciones básicas, por ejemplo, agregando una base fuerte como, hidróxido de amonio (NH_4OH) la reacción de hidrólisis, es más rápida y la polimerización es catalizada por la base. Mientras que, si se usa un ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico, como catalizador, la reacción es de primer orden con respecto al alcóxido y sus subproductos son agua y alcohol [7]. Asimismo, se mantiene el mismo comportamiento con el resto de los ácidos fuertes, mientras que, para ácidos débiles, el tiempo de gelificación es más lento. Además, Boonstra reporta que en condiciones ácidas la hidrólisis ocurre con mucha rapidez y el tiempo para formación del gel se incrementa [13].

Aelion et al. [14,15] observaron que la rapidez y grado de la reacción de hidrólisis era influenciado por la fuerza y concentración de los ácidos y las bases. Encontraron un comportamiento similar en todos los ácidos fuertes, mientras que, los ácidos débiles requieren de más tiempo para que se tenga la misma rapidez y grado de hidrólisis.

Para la síntesis de un material poroso, por catálisis ácidas o básicas se obtiene un material con un tamaño de poro de <2 nm en condiciones ácidas (material





microposo), mientras que, en condiciones básicas se obtienen poros de entre 2 a 50 nm (material mesoporoso) [12].

El proceso sol-gel no es nuevo y todavía se encuentran en discusión los mecanismos involucrados que influyen en la estructura y las propiedades de los materiales. Una de las ventajas de este método se encuentra en la simplicidad del proceso, mientras que la pureza depende de los precursores. Otra de las ventajas importantes, reside en la posibilidad de controlar la microestructura y la homogeneidad. Las características y naturaleza del producto, son moduladas mediante los precursores utilizados durante la etapa de síntesis, la presencia de aditivos ácidos o básicos, el disolvente y varias otras condiciones del procesado, como la temperatura de secado y calcinado [1].

2.2 Método hidrotermal

El término hidrotermal, introducido por primera vez por el británico Sir Roderick Murchinson (1792-1871) es de orden geológico, y se utiliza para describir el comportamiento del agua a presión y temperatura elevadas. El método hidrotermal, toma sus fundamentos de los procesos fisicoquímicos que suceden en la corteza terrestre [10] y que dan como resultado en la formación de minerales y rocas (figura 11). Byrrapa y Yoshimura [16], definen hidrotermal como cualquier reacción química en presencia de un disolvente acuoso o no acuoso arriba de la temperatura ambiente y una presión mayor a 1 atm en sistema cerrado.



Figura 11. Cueva de los cristales de Naica, ubicada en Chihuahua, México.

El método hidrotermal ha tenido un constante crecimiento durante el siglo XX, especialmente, a partir de 1960, el método ha sido aplicado en la síntesis de materiales inorgánicos como óxidos, óxidos mixtos y silicatos, por mencionar algunos. Hoy en día, Japón es uno de los principales países que encabeza el desarrollo y la aplicación vía hidrotermal en la síntesis de materiales, junto con Estados Unidos [17].





Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es, que los reactivos que difícilmente se disuelven en el agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes y lograr así disolver o hacer reaccionar especies que son poco solubles en condiciones habituales (gel de sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). Los mineralizadores, puede ser básicos (carbonatos, hidróxidos) o ácidos (nitríco, clorhídrico), que potencian la capacidad de disolución del agua. Además, el agua en tales condiciones de presión y temperatura actúa como un reductor (libera oxígeno), lo que puede provocar un cambio en el número de oxidación de los metales involucrados en la síntesis [18].

El cristal más grande formado de manera natural es uno de berilio con peso mayor a 1000 kg y uno sintético, fabricado por el hombre, es uno de cuarzo con un peso similar al anterior, ambos producidos por tratamiento hidrotermal [17]. Durante el crecimiento de cristales de manera sintética, se necesitan tener recipientes que sean capaces de resistir condiciones de presión y temperatura alcanzados en el proceso y además se debe tener en cuenta la reactividad del material con el que está hecho el recipiente para contener disolventes, pudiendo llegar ser corrosivos, y llegar a provocar un incidente y afectar el tratamiento.

Mediante un método hidrotermal, es posible sintetizar diferentes tipos de óxidos metálicos, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, silicatos y sistemas nanoestructurados [17]. Igualmente, el tratamiento hidrotermal, es un procedimiento utilizado ampliamente en la síntesis de zeolitas y polvos cerámicos con un tamaño de partícula muy fino [6].





En la tabla 1, se presentan diferentes tipos de materiales que son sintetizados por esa vía.

Tabla 1. Tipos de síntesis y materiales que se obtiene por medio hidrotermal.

Proceso	Material
Síntesis y crecimiento de un cristal.	Óxidos, sulfuros, fluoruros
Composición de cristales finos y controlados, tamaño y forma.	PZT, ZrO ₂ , BaTiO ₃ , ferritas
Cristalización fina/películas delgadas	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , LiNbO ₃
Orgánicos y biomateriales	Hidrólisis, polimerización, síntesis, descomposición, combustión húmeda.
Corrosión	óxidos, nitruros, carburos

Tomando en cuentas las condiciones anteriores, este tipo de recipientes (autoclaves) se han comenzado a fabricar en Europa desde el siglo XIX. Algunos ejemplos de este tipo de recipientes se presentan a continuación en tabla 2.

Tabla 2. Diferentes tipos de autoclaves y condiciones límite de presión y temperatura que pueden estar sometidas.

Tipo	Características
Tubo pyrex	6 bares 250°C
Tubo de cuarzo	6 bares 250°C
Tipo Morey, sello de placa plana	400 bares a 400°C
Pistón cilíndrico	40 Kbares a 1000°C
De husillo opuesto	200 Kbares a >1500°C

Dependiendo de las propiedades de las sustancias usadas como disolventes, éstas pueden reaccionar con la superficie del recipiente durante la síntesis, para ello se han desarrollado otros materiales, cuya función es el encamisado del reactor, con el propósito de protegerlo. A continuación, en la tabla 3 se presentan algunos de los encamisados o recipientes que protegen la autoclave.





Tabla 3. Tipos de materiales ocupados como encamisados.

Tipo	Temperatura (°C)	Disolvente
Titanio	550	Cloruros, hidróxidos, sulfatos, sulfuros
Plata	600	Hidróxidos frágiles
Platino	700	Hidróxidos, sulfatos y cloruros
Teflón	300	Cloruros e hidróxidos
Grafito	450	Sulfatos

En la actualidad, se pueden emplear en el laboratorio autoclaves y encamisados que son adecuados para la síntesis a pequeña escala. Los recipientes más comunes usados son reactores de acero inoxidable y encamisados de teflón. El reactor de acero inoxidable es un material que tiene una alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas, mientras, el teflón, es un material que posee baja reactividad frente a los disolventes, de tal manera, que se garantiza un mejor control de las condiciones [10].





Metodología Experimental





3. Metodología experimental

El diagrama de bloques siguiente (figura 12) se esquematiza las partes de la ruta de síntesis seguida y el procedimiento empleado para la preparación de óxidos mixtos de silicio-titanio mediante los tratamientos térmicos e hidrotermales y las principales técnicas de caracterización utilizadas.

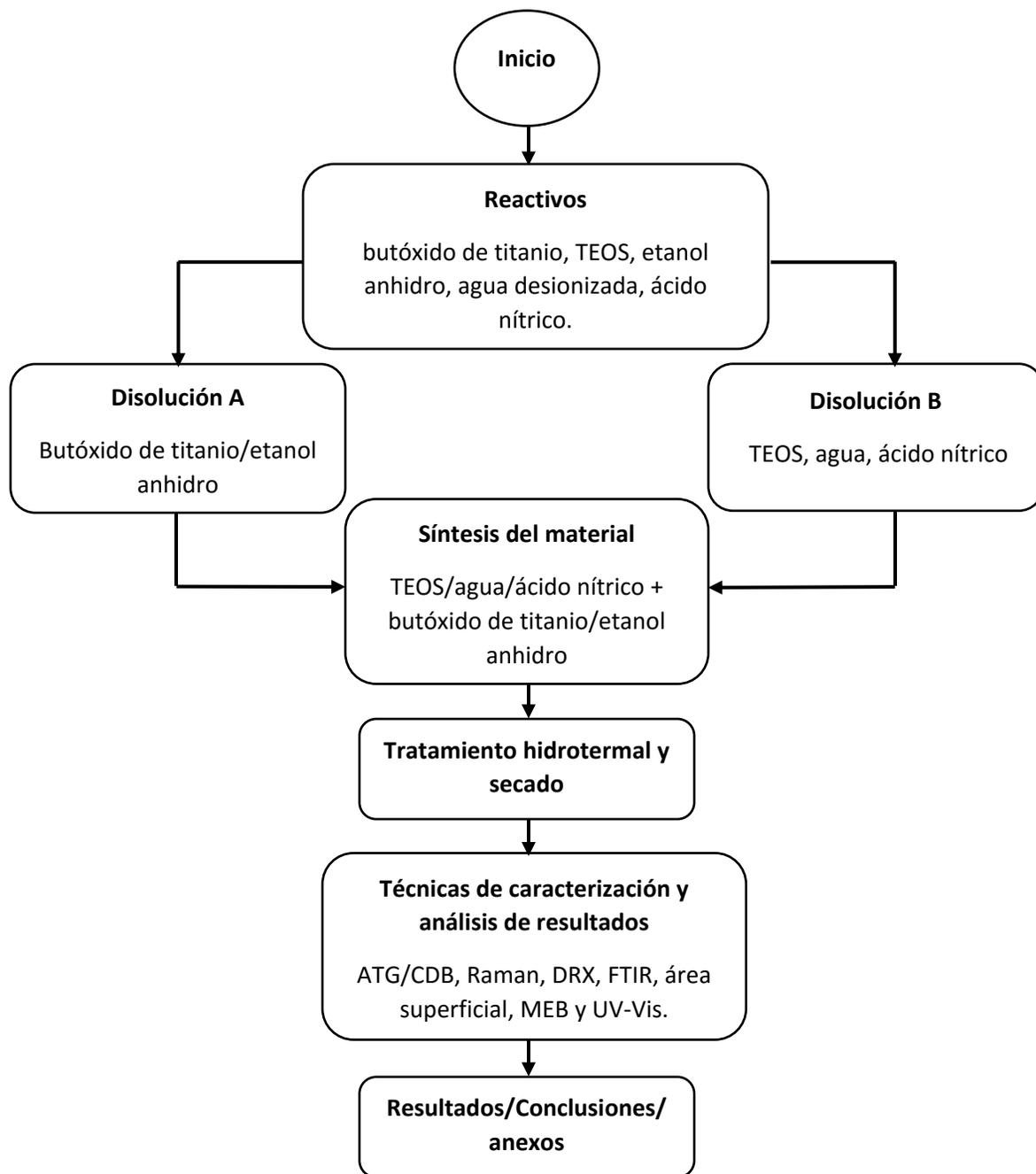


Figura 12. Proceso de síntesis y caracterización de los materiales.





3.1 Síntesis

La síntesis de los óxidos ($Ti_xSi_{1-x}O_2$ $x \leq 0.25$), se inicia con la obtención de un gel, a partir de la mezcla de los siguientes reactivos: butóxido de titanio, TEOS, etanol anhidro, agua desionizada y ácido nítrico, para lo cual, se realizó el siguiente procedimiento a condiciones normales.

En un frasco de vidrio de 20 ml, se disuelven 5 ml de tetrabutóxido de titanio (Sigma Aldrich CAS-5593-70-4) en 10 ml de etanol anhidro (Sigma Aldrich CAS-64-17-5) manteniéndose bajo agitación constante durante 30 min, utilizando un agitador magnético y una barra magnética de teflón en atmósfera seca. Esta disolución (Figura 13) se etiquetó como “*disolución A*”.



Figura 13. Preparación de la disolución A.

En un segundo envase del mismo volumen, se agregaron 5 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma Aldrich CAS-78-10-4) y 5 ml de agua desionizada, además de 0.05 ml de ácido nítrico (Sigma Aldrich CAS-7697-37-2) como catalizador, para inducir el proceso de hidrólisis que se produce y acelera mediante la agitación mecánica constante de la mezcla, durante 30 minutos, a condiciones normales, tal como la figura 14. A esta disolución resultante de aspecto incoloro, se le etiquetó como “*disolución B*”.



Figura 14. Aspecto final de la disolución B, en medio ácido.





Para las diferentes composiciones molares de los compuestos $(Ti_xSi_{1-x})O_2$ $x \leq 0.25$ se llevó a cabo un cálculo estequiométrico, el cual, se presenta en el anexo B y se resume en la tabla 4.

Tabla 4. Relaciones molares de TEOS y butóxido de titanio.

TEOS (ml) Disolución "B"	butóxido de titanio/etanol anhidro (ml) Disolución "A"	Moles TEOS	Moles de butóxido de titanio	% mol de butóxido de titanio	Fórmula $(Ti_xSi_{1-x})O_2$
5	0	0.0219	0	0	SiO_2
5	0.08	0.0219	0.0002	1	$Ti_{0.01}Si_{0.99}O_2$
5	1.5	0.0219	0.0011	5	$Ti_{0.05}Si_{0.95}O_2$
5	2.3	0.0219	0.0022	10	$Ti_{0.10}Si_{0.90}O_2$
5	3.5	0.0219	0.0033	15	$Ti_{0.15}Si_{0.85}O_2$
5	4.6	0.0219	0.0044	20	$Ti_{0.20}Si_{0.80}O_2$
5	5.8	0.0219	0.0055	25	$Ti_{0.25}Si_{0.75}O_2$

A partir de los valores de la tabla 4 y una vez obtenidas las dos disoluciones correspondientes a condiciones normales, por ejemplo, en el caso de una relación molar de 25% de Ti, se agregan lentamente, 5.8 ml de la disolución "A", a 5 ml de la disolución "B", la cual, se mantiene en agitación mecánica constante durante 2 horas, obteniéndose una mezcla homogénea de color amarillo claro, tal como lo muestra la figura 15. La muestra obtenida, se traspara a un recipiente de teflón, y se deja gelificar por un lapso de 24 horas a condiciones normales, tiempo en el cual, continua con el proceso de polimerización.



Figura 15. Mezcla homogénea de color amarillo y gelificada de Si/Ti a condiciones normales.





Todas las muestras ensayadas, fueron colocadas en un recipiente de teflón después de su proceso de gelificación, para realizar el proceso de tratamiento hidrotermal y posterior secado.

3.2 Tratamiento hidrotermal y secado

Las muestras gelificadas y colocadas en el recipiente de teflón con tapa, fueron posteriormente colocadas en un recipiente de acero inoxidable ASI 316 que posee una tapa con cuerda y que cierra herméticamente con un sello de teflón. El reactor, se introdujo en una estufa NOVATECH H535-A1A (ver figura 16) a una temperatura constante de 200 °C, durante 24 horas. El cálculo aproximado de la presión del agua y alcohol a partir de la ecuación de los gases ideales utilizando el volumen libre del reactor es de 227 atm, ver anexo D.



Figura 16. Estufa empleada para el tratamiento hidrotermal.

Finalmente, se retira del recipiente de acero ASI 316, el recipiente de teflón que contiene a la muestra y se elimina por evaporación a 150 °C los disolventes obtenidos como productos de la reacción de condensación, obteniendo un material de color blanco, como se muestra en la figura 17.

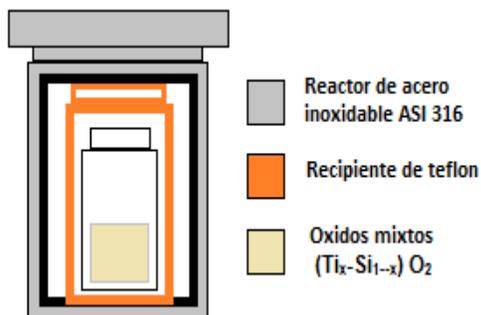


Figura 17. Recipientes utilizados para el tratamiento hidrotermal: reactor de acero inoxidable ASI-316, encamisado de teflón y frasco de vidrio.





3.3 Tratamiento térmico de las muestras ($\text{Ti}_x\text{-Si}_{1-x}$) O_2 , $x \leq 0.25$

Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a 600 y a 900 °C, para eliminar los alcoholes, agua y compuestos orgánicos presentes en la muestra (grupos etóxido y butóxido residuales) y observar si el material obtenido, presenta alguna fase alotrópica del óxido de titanio. Los resultados de la caracterización mediante cada una de las técnicas se presentan a continuación.

3.4 Técnicas de caracterización de los materiales ($\text{Ti}_x\text{-Si}_{1-x}$) O_2 , $x \leq 0.25$

Se caracterizaron los diferentes materiales obtenidos, mediante el uso de las siguientes técnicas.

- Análisis TG-CDB simultáneo
- Difracción de rayos X, DRX
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia FTIR
- Área superficial por fisisorción de N_2 (BET)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

A continuación, se describe brevemente cada una de las técnicas empleadas, en el anexo A, se describen los fundamentos de cada una de ellas.

3.4.1 Análisis TG-CDB simultáneo

Para el análisis TG-CDB simultáneo, se utilizó un equipo *SDT Q600*. Las muestras sintetizadas fueron colocadas en crisol de platino, calentadas desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en una atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis térmico de las muestras fue realizado en el Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física, UNAM. Ver anexo A.5 y A.6.

3.4.2 Espectroscopia infrarroja

Para estos análisis, se utilizó un espectrómetro de infrarrojo marca *NICOLET Nexus 670 FT-IR*. Los espectros infrarrojos se tomaron mediante la técnica de transmitancia en pastillas de bromuro de potasio (KBr), consistentes de 0.09975 g de KBr y 0.00025 g de muestra, es decir al 0.25% en peso. Para la preparación de las muestras, se utilizó una pastilladora de acero inoxidable de ½ pulgada de diámetro. Esta técnica permitió determinar los grupos funcionales cualitativamente y provee información sobre la formación y evolución de enlaces presentes en la muestra. El análisis de las muestras fue realizado en el LUCE, CCADET. Ver anexo A.1.





3.4.3 Espectroscopia Raman

Para estos análisis se utilizó la técnica de micro Raman que consiste en utilizar un espectrómetro Raman *NICOLET Almega XR* adaptado a un microscopio, lo cual, permitió analizar la presencia de diferentes fases en el sólido. El análisis de las muestras fue realizado en el LUCE, CCADET. Ver anexo A.3

3.4.4 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro *Ringaku Ultima IV*, con un tamaño de paso de 0.02° , velocidad $1^\circ/\text{min}$, con el propósito de confirmar la existencia de fases cristalinas y amorfas, presente en el sólido. El análisis de las muestras fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Ver anexo A.2.

3.4.5 Área superficial por fisisorción de N_2 , BET

Se utilizó un equipo *Quantachrome Autosorb* usando un gas inerte (N_2) donde se determinó el área superficial del material obtenido, ajustándose a un modelo de adsorción-desorción. El análisis de las muestras fueron llevadas a cabo en el laboratorio LUCE, CCADET. Ver anexo A.4.

3.4.6 Microscopía electrónica de barrido

En esta técnica de caracterización, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JSM 7800FEG*, cuya resolución es de 0.7 nm, con el propósito de conocer la morfología del material, así como, el tamaño y forma de poro. El análisis de las muestras fue realizado en el Laboratorio de microscopía del Instituto de Física, UNAM. Ver anexo A.8.

4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Se utilizó un espectrofotómetro *UV-VIS-NIR Cary 5000* con el fin de obtener los espectros de los materiales sintetizados a diferentes composiciones, y obtener información acerca de los posibles arreglos de coordinación del Ti en el material. El análisis de las muestras fue realizado en el laboratorio LUCE, CCADET. Ver anexo A.7.





Discusión y análisis de resultados





4. Discusión y análisis de resultados

4.1 Análisis térmico

Los materiales obtenidos por el proceso sol-gel, a partir de TEOS, BuTi (butóxido de titanio) y H₂O, secados a 150 °C, fueron analizados por la técnica de análisis térmico gravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB). Como se observa en la figura 18 correspondiente al óxido de silicio (SiO₂) utilizado como referencia en este trabajo. El óxido presenta dos pérdidas de peso apreciables en los intervalos de temperatura ambiente a 260 °C y de 260 a 680 °C, además de una pérdida de peso muy pequeña en el intervalo de temperatura de 680 a 1000 °C. Las pérdidas de peso asociadas al primer intervalo de temperatura, corresponden a la deshidratación del material por evaporación de alcoholes y agua, esta pérdida de peso es de 0.89 % .El proceso de evaporación mencionado, se corrobora con las señales endotérmicas asociadas en el mismo intervalo de temperatura, como lo muestra el análisis CDB, que se presenta en la Figura 19.

Adicionalmente, en el segundo intervalo de temperaturas mencionado, las pérdidas de peso se asocian a la combustión de alcoholes atrapados y grupos etóxidos residuales provenientes de la reacción de condensación incompleta durante la síntesis, ya que la señal del intervalo correspondiente en el CDB, muestras sólo señales de procesos exotérmicos. A partir de esta pérdida de peso, se puede establecer que el grado de condensación del material por este proceso de síntesis hidrotermal, es del 93 al 96%.

Finalmente, en el último intervalo de temperatura, (680-1000 °C) se observa un cambio de peso muy pequeño 0.4% correspondiente a la deshidroxilación continua del SiO₂ formado a altas temperaturas y no se aprecia la formación de fases cristalinas del silicato.



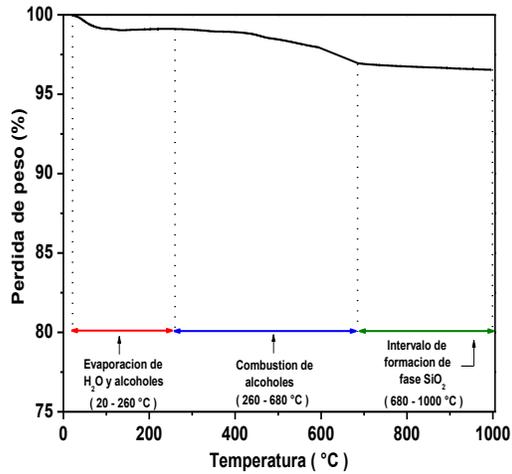


Figura 18. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.00$

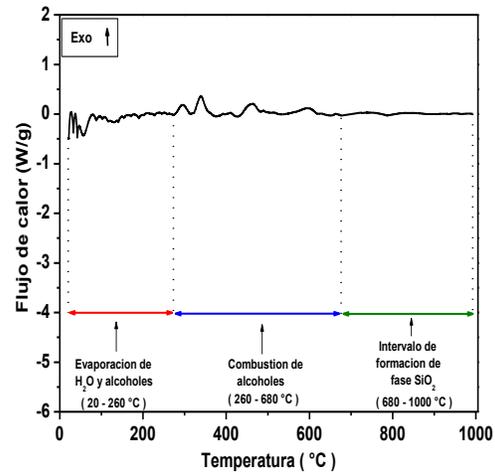


Figura 19. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.00$

Cuando al material de referencia (SiO_2) descrito anteriormente, se le agrega 0.01 moles de TiO_2 en forma de butóxido de titanio durante su proceso de síntesis, con el propósito de formar puentes de oxígeno entre grupos de silicato y titanato ($\equiv Si-O-Ti \equiv$), y el material obtenido se caracteriza nuevamente por análisis térmico, se obtienen los siguientes resultados:

Nuevamente, para una mejor descripción del termograma, éste se divide en tres intervalos de temperatura, como lo muestra la Figura 20.

- 1) En el intervalo de temperatura ambiente a $260\text{ }^\circ\text{C}$, se aprecia una mayor pérdida de peso por evaporación de agua y alcoholes (etanol y butanol) provenientes de los precursores de titanio y silicio de 6.16 %. Proceso que se justifica por los picos endotérmicos asociados al mismo intervalo de temperatura, presentes en el CDB.
- 2) Se observa una caída de 4.47 %, asociada a la combustión de alcoholes (etanol y butanol) así como a grupos etóxido y butóxido residuales del proceso de condensación. La gráfica de CDB de este intervalo de temperatura, sólo muestra señales exotérmicas, lo que fortalece lo anteriormente mencionado.





- 3) Finalmente, en el intervalo de temperatura 620-1000 °C, se aprecia un pequeño cambio de peso, correspondiente a la deshidroxilación continua a alta temperatura del material formado. En este intervalo de temperatura, no hay indicios claros de la formación de fases alotrópicas de algún silicato ó titanato, como lo muestra la figura 21 de CDB correspondiente.

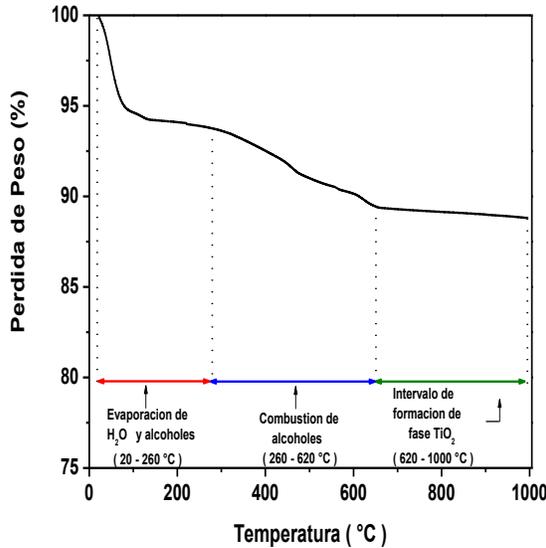


Figura 20. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.01$

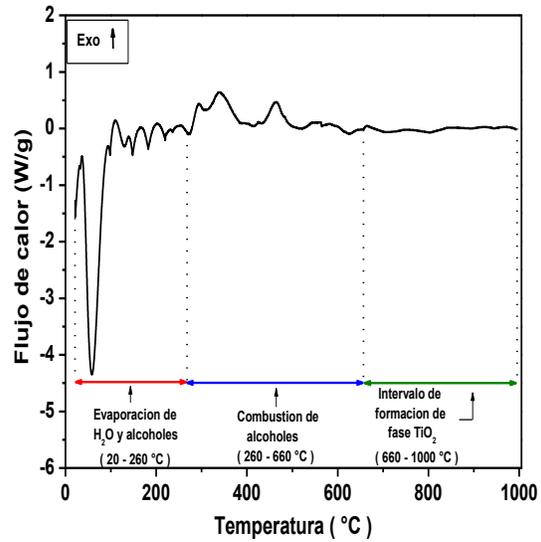


Figura 21. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.01$

A partir del análisis de los ATG y CDB anteriores, se decidió presentar todos los ATG y CDB de los sistemas sintetizados $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$ $x \leq 0.25$, a 200 °C por la vía hidrotermal, en tres intervalos de temperatura (20-260, 260-660 y 660-1000 °C). Todos los materiales presentados a continuación, fueron sometidos a un proceso de deshidratación a 150 °C durante 24 horas, antes de realizarse la caracterización por ATG/CDB simultáneo. Figuras 22 a la 31, todas presentan el mismo comportamiento térmico.



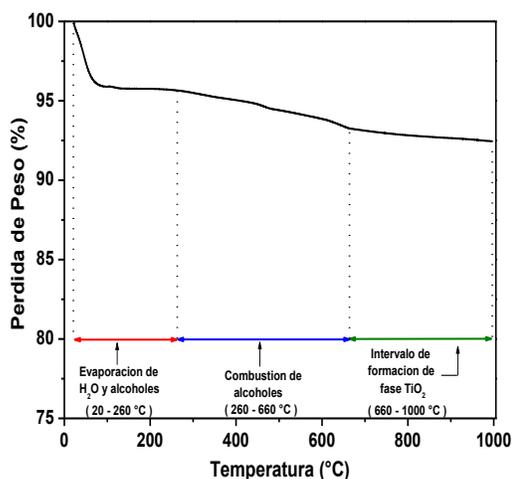


Figura 22. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.05$

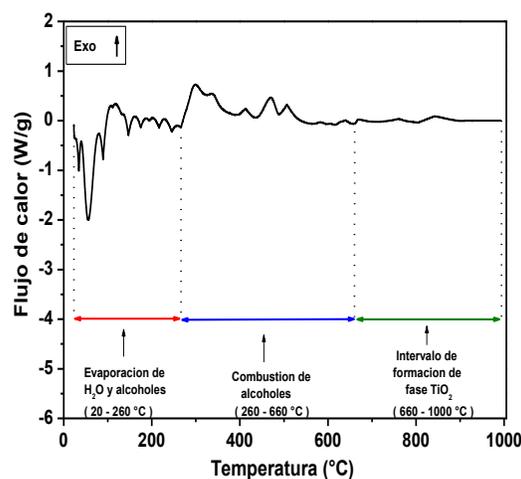


Figura 23. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.05$

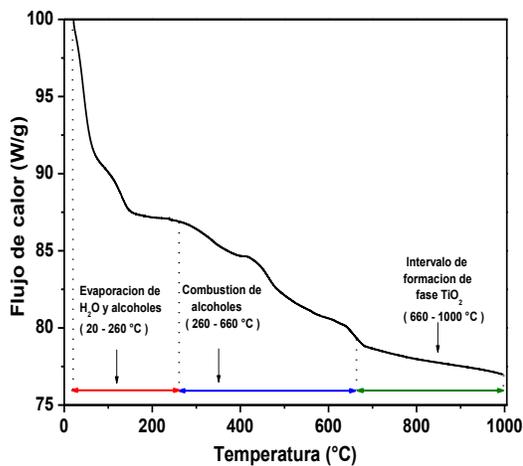


Figura 24. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.10$

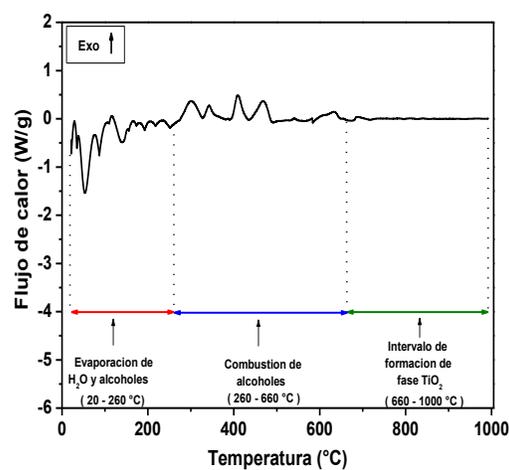


Figura 25. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$, $x=0.10$



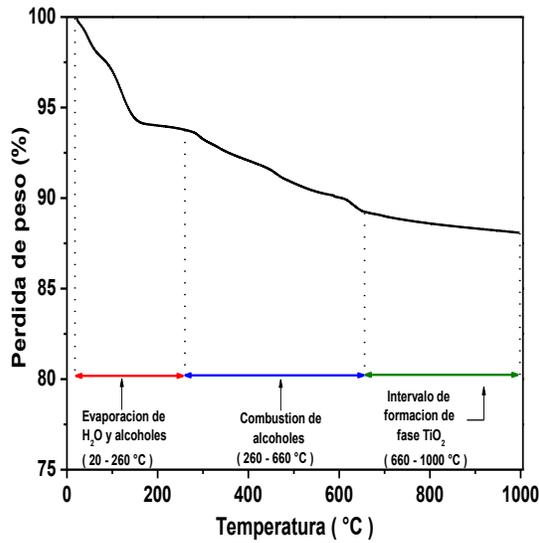


Figura 26. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.15$

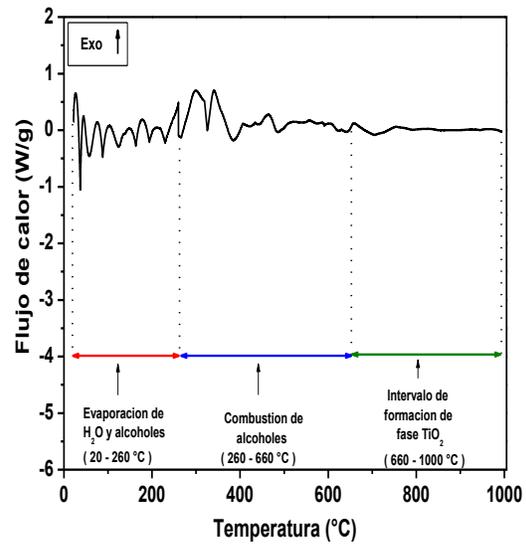


Figura 27. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.15$

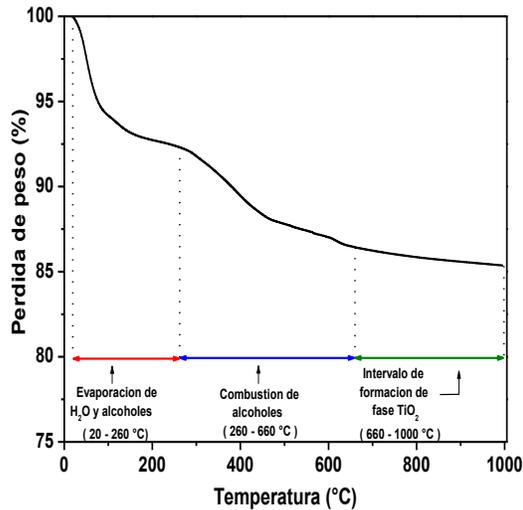


Figura 28. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.20$

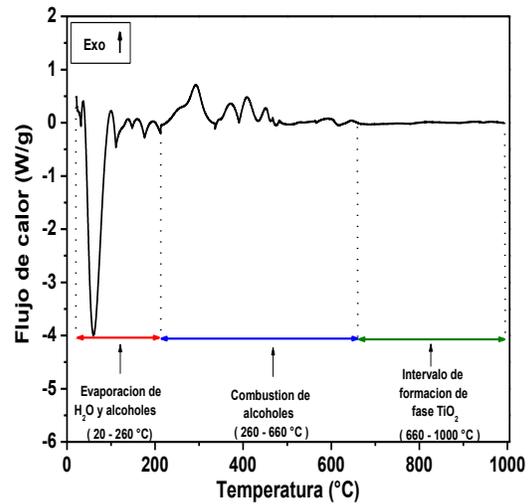


Figura 29. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.20$



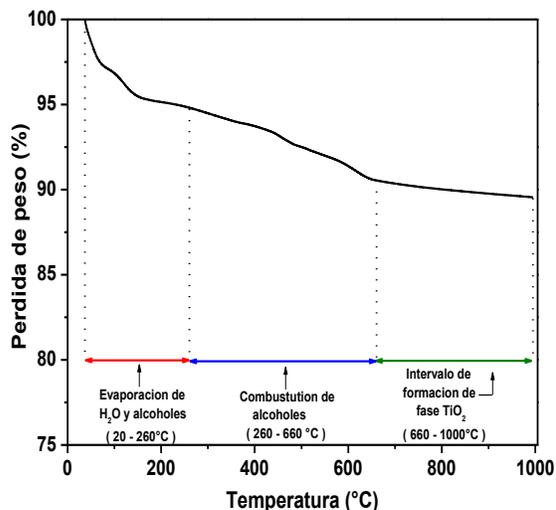


Figura 30. ATG de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.25$

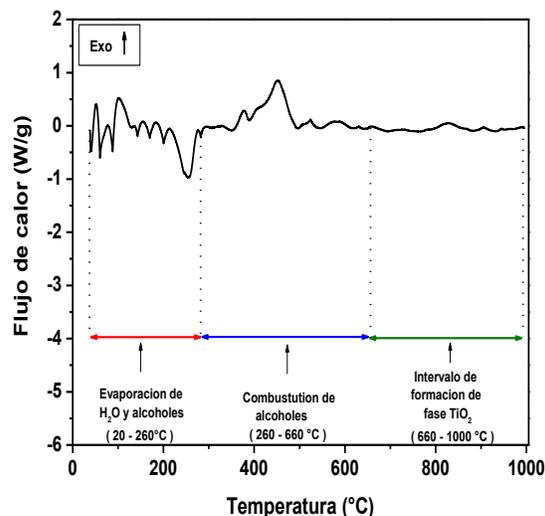


Figura 31. CDB de $(Ti_x-Si_{1-x})O_2, x=0.25$

Tabla 5. Variación del porcentaje en peso de las muestras sintetizadas en función de la relación molar.

Relación molar (x)	Evaporación de H ₂ O y alcoholes (%)	Combustión de alcoholes (%)	Intervalo de formación de fase (%)	Porcentaje de condensación (%)
0.00	0.90	1.85	0.70	97.97
0.01	6.16	4.47	0.56	95.41
0.05	4.36	2.37	0.82	97.54
0.10	13.13	7.51	2.4	91.27
0.15	6.24	4.56	1.14	95.21
0.20	7.67	5.89	3.04	93.68
0.25	5.22	4.23	0.98	95.54

En la tabla 5, se resumen las pérdidas de peso de los materiales sintetizados en función de la relación molar para los diferentes intervalos propuestos, los cuales, corresponden a la evaporación de agua y alcoholes, seguida por la combustión de alcoholes y finalmente, donde se observa una menor pérdida de peso que es la zona de formación de fases, no se aprecia la formación de ningún tipo de fase del TiO₂ (ver anexo G) o del SiO₂ y las pequeñas pérdidas de peso, se asocian a un proceso de deshidroxilación. Las pérdidas de peso observadas en el intervalo de combustión de alcoholes, se pueden utilizar para calcular el porcentaje de condensación de los materiales. Asumiendo en todo momento que la parte





que se combustiona, son grupos etóxido y butóxido residuales (que no sufrieron la reacción de condensación). El grado de condensación de los materiales sintetizados, se presenta en la columna final de la tabla. A partir de éstos valores experimentales, se obtiene que el valor promedio del porcentaje de condensación es del 95.23% con una desviación estándar de 2.27%.

4.2 Difracción de rayos X, DRX

Los materiales $(Ti_x-Si_{(1-x)})O_2$ $x \leq 0.25$ sintetizados por el método sol-gel calcinados por vía hidrotermal, fueron caracterizados por DRX en polvos. En la figura 32, se presentan los difractogramas de las diversas muestras. En primer lugar, el patrón de DRX del SiO_2 , presenta sólo el pico de difracción, característico de los SiO_2 a $2\theta = 22.0$. La banda ancha y de baja intensidad del pico de difracción, se asocia al de un material amorfo.

Por otro lado, cuando el precursor del SiO_2 (TEOS) se mezcla con un alcóxido de titanio (butóxido de titanio) en las relaciones molares que se presentan en el gráfico, se observa que los difractogramas de difracción de rayos X resultantes, presentan picos de baja intensidad característicos de la fase anatasa, a $2\theta = 25.3, 37.8, 38.6, 48.1, 53.9$ y 55.1 . Los picos de difracción se asocian a los planos cristalinos que se resumen en la tabla 6.

A

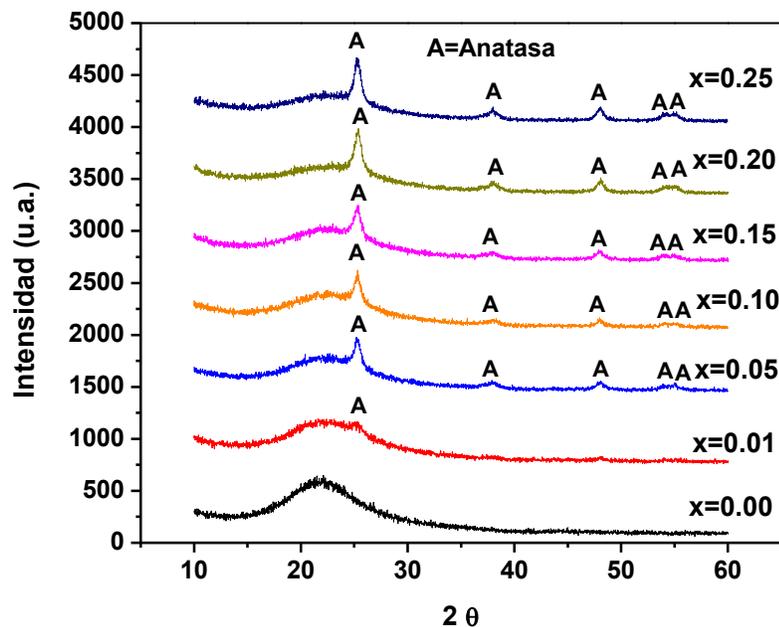


Figura 32. Difractogramas de los materiales sintetizados.





Tabla 6. Posición de los picos de difracción de rayos X, intensidad y plano asociados de anatasa.

Anatasa		Planos
2 θ (°)	Intensidad	(h k l)
25.281	100	(1 0 1)
37.801	20	(0 0 4)
38.576	10	(1 1 2)
48.05	35	(2 0 0)
53.891	20	(1 0 5)
55.062	20	(2 1 1)

En los gráficos de difracción de rayos X, se observa que los picos de difracción muy anchos y poco intensos asociados a la fase anatasa, en particular el pico a $2\theta = 25.3$, el cual, mantiene su intensidad aunque la concentración molar aumente. Lo que se asocia nuevamente, con un material amorfo impurificado con la fase anatasa, presumiblemente de tamaño nanométrico y que se forma como consecuencia de la inestabilidad del alcóxido de titanio durante el mezclado inicial. En el punto 4.2.2, se describe la metodología para el cálculo de tamaño de cristalito de dichas impurezas.

4.2.1 Comportamiento de los materiales en función de la temperatura

Cuando los materiales sintetizados con una relación molar $x=0.15$, se trataron térmicamente a altas temperaturas (600 y 900 °C) con el objetivo de conocer si se forman distintas fases alotrópicas, se observó que se mantiene la fase cristalina anatasa, inclusive a 900 °C, como se aprecia en la figura 33. Como sabemos, la fase rutilo se forma en el intervalo de temperaturas de 800 hasta 1200 °C, y en los difractogramas, no se presentan ni siquiera trazas de formación de esta fase. Por lo que, es muy probable que las unidades silicato que se encuentran como impurezas en la fase anatasa, está estabilizando ésta fase.



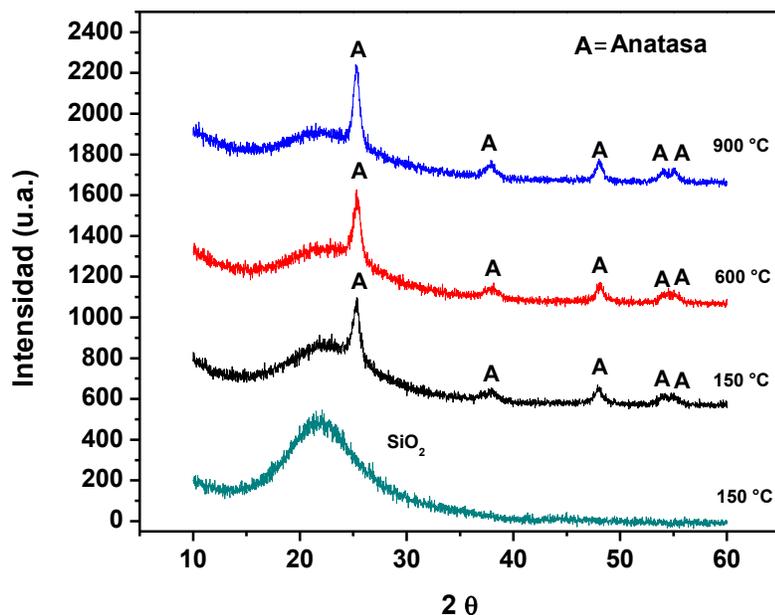


Figura 33. Patrones de difracción con una relación molar $x=0.15$ a diferentes temperaturas.

4.2.2 Tamaño de cristal

La anchura de los picos de difracción a través de la fórmula de Scherrer (ver anexo E) permite calcular el tamaño de los cristales formados de anatasa. A medida que la intensidad del pico de difracción aumenta y su anchura angular disminuye, el tamaño de los cristales aumenta, por el contrario, si la intensidad del pico disminuye y la anchura angular aumenta entonces el tamaño de cristal disminuye. Los valores del tamaño de cristal obtenidos en función del aumento de la relación de molar de TiO_2 , se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Tamaños de cristal de los materiales sintetizados calcinados por vía hidrotérmal.

Relación molar	β (°)	β (rad)	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	Tamaño de cristal (nm)
0.00	-	-	-	-	-	-
0.01	-	-	-	-	-	-
0.05	0.28	0.0050	25.209	12.604	0.2200	28
0.1	0.27	0.0048	25.431	12.716	0.2219	30
0.15	0.26	0.0046	25.300	12.650	0.2208	31
0.2	0.38	0.0060	25.381	12.691	0.2215	24
0.25	0.40	0.0052	25.304	12.652	0.2208	27





Se puede observar que se obtuvieron diferentes tamaños de cristal de TiO_2 durante la síntesis. Los tamaños de cristalito se encuentran en un intervalo de 23 a 32 nm.

4.3 Espectroscopia Raman

Para fortalecer el argumento de que el material $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$ $x \leq 0.25$ formado es amorfo, se procedió a utilizar la técnica de espectroscopia Raman, que es una técnica muy sensible y que permite distinguir fases alotrópicas de óxidos de titanio y silicio (TiO_2 y SiO_2) en este caso, las fases tales como: anatasa, rutilo, cuarzo, tridimita y cristobalita entre otras. Los espectros Raman de las fases alotrópicas del TiO_2 , figuras 34 y 35, que se presentan a continuación, serán utilizadas como referencias, en la siguiente discusión de resultados.

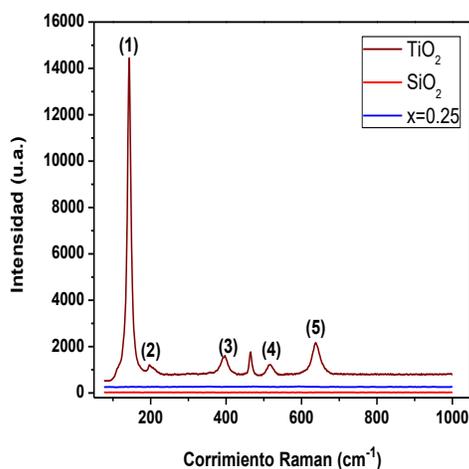


Figura 34. Espectro Raman característico de la anatasa comparado con el SiO_2 y $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$, $x=0.25$

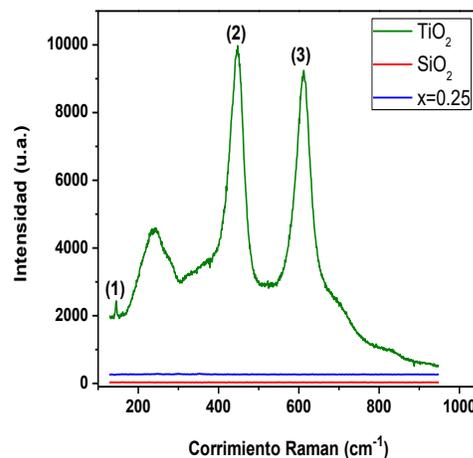


Figura 35. Espectro Raman característico del rutilo comparado con el SiO_2 y $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$, $x=0.25$

Como se puede apreciar, los espectros Raman de estas fases alotrópicas, presentan picos característicos de corrimientos Raman, los cuales, se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Valores de los corrimientos Raman de las fases cristalinas del TiO_2 .

Fase Cristalina	Corrimientos Raman (cm^{-1})				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Anatasa	144(1)	197(2)	395 (3)	517(4)	638 (5)
Rutilo	145(1)	447(2)	617 (3)	-	-





Además, en la misma figura, nótese la intensidad de los espectros Raman del óxido mixto ($Ti_x-Si_{(1-x)}O_2$ $x=0.25$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y el SiO_2 comparados con la intensidad del espectro de anatasa y rutilo, obtenidos en el mismo equipo con la misma intensidad de radiación. Como puede observarse, estos últimos espectros son característicos de un material amorfo.

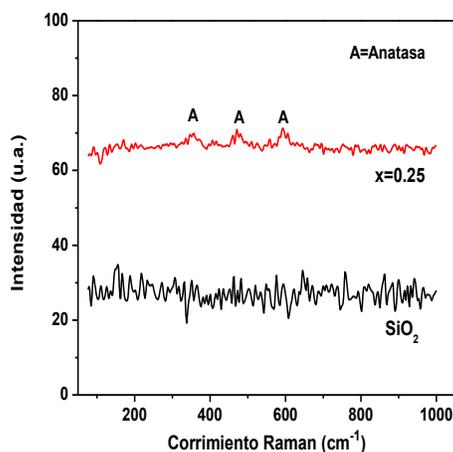


Figura 34-a. Espectro Raman amplificado de SiO_2 y $x=0.25$, formación incipiente de anatasa en este último.

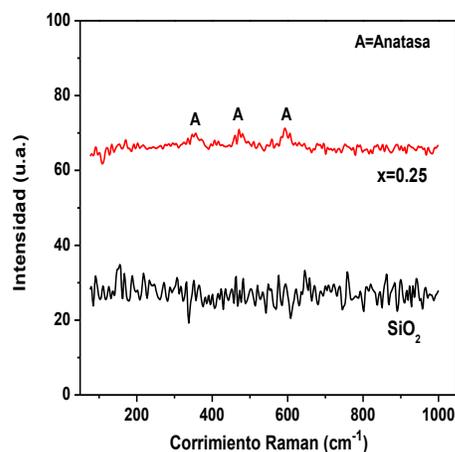


Figura 35-a. Espectro Raman amplificado de SiO_2 y $x=0.25$, no se aprecia la formación de rutilo en este último.

Igualmente, haciendo una amplificación ,figuras 34-a y 35-a, a escala en la zona que corresponde a los espectros de SiO_2 y del óxido mixto ($Ti_x-Si_{(1-x)}O_2$ $x=0.25$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, en este último espectro se puede observar una incipiente formación de anatasa y no se aprecia en el espectro la presencia o formación de rutilo a $900\text{ }^\circ\text{C}$, lo que confirma que mediante la síntesis por el método sol-gel por vía hidrotermal, la obtención de un material amorfo con impurezas de fase anatasa.

Los espectros Raman correspondientes a los óxidos mixtos ($Ti_x-Si_{(1-x)}O_2$ $x\leq 0.25$ sintetizados hidrotermalmente, que se deshidrataron y calcinaron a 150 , 600 y $900\text{ }^\circ\text{C}$, se presentan a continuación y se comparan contra los espectros Raman de referencia. Figuras 36 a la 38.



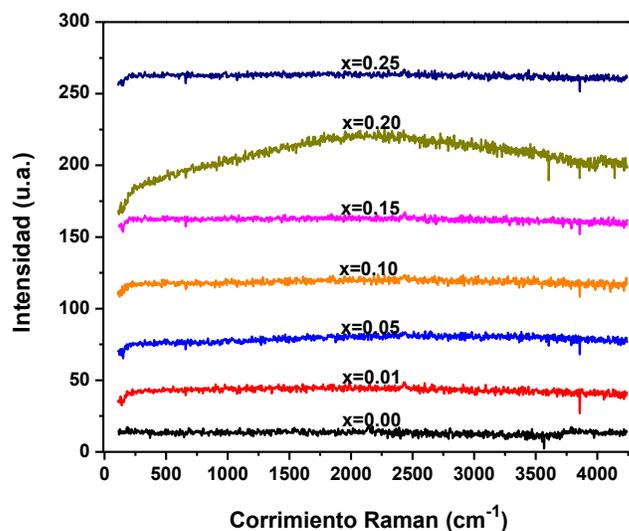


Figura 36. Espectros Raman de muestras deshidratadas a 150 °C.

Como puede apreciarse, los materiales, no presentan ninguna señal de corrimientos Raman asociados a alguna fase alotrópica del TiO_2 . Además, éste tipo de espectro, es característico de un material amorfo.

Cuando los materiales fueron calcinados a 600 °C, los espectros, nuevamente presentaron la característica de un material amorfo, como se presenta a continuación.

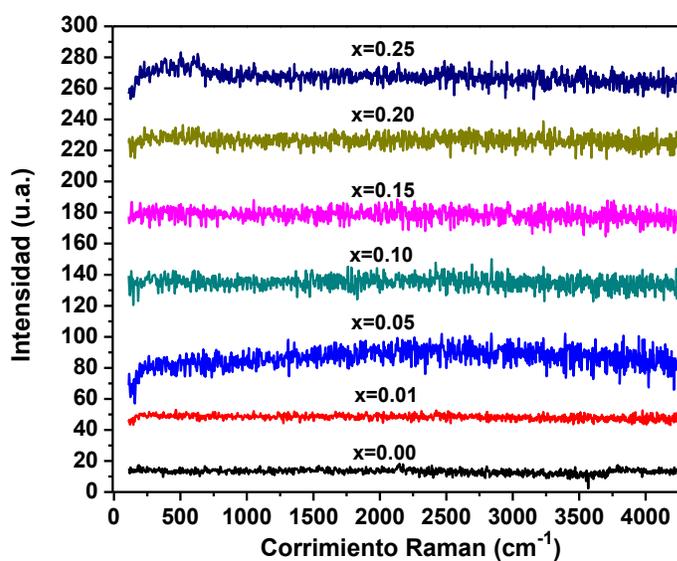


Figura 37. Espectros Raman de muestras calcinadas a 600 °C.





Finalmente, los mismos materiales se secaron a 900 °C, y nuevamente se tomaron los espectros Raman, los cuales, presentaron la característica de un material amorfo y sólo en las muestras con una muy alta concentración de TiO₂, tal como la x=0.25, se aprecia en el fondo la formación de la fase anatasa como impureza.

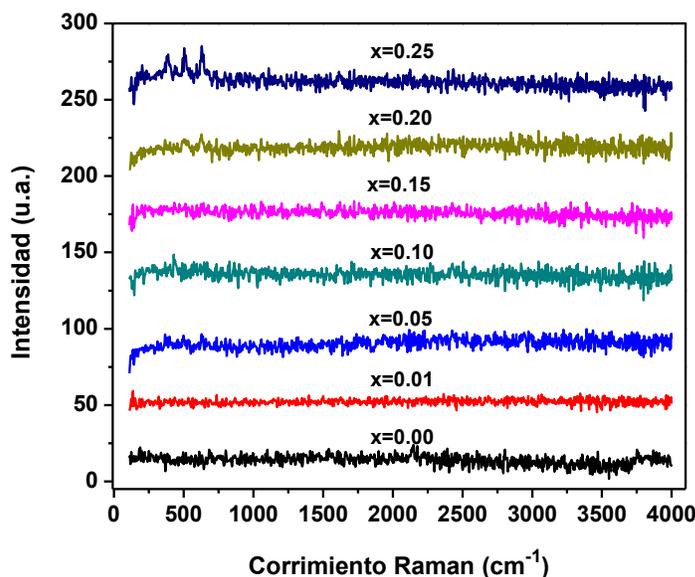


Figura 38. Espectros Raman de muestras calcinadas a 900 °C.

El hecho de que el material se haya tratado térmicamente a 900 °C, y no se haya formado la fase alotrópica de rutilo, la cual, como se recordará se forma entre 800 y 1200 °C [5] es un indicativo más, de que la fase anatasa formada como impureza, debe tener unidades de silicato en su estructura, los cuales, posiblemente impidan su transformación a rutilo.

4.4 Espectroscopia infrarroja

De la misma manera, todos los materiales (Ti_x-Si_(1-x)) O₂ x≤0.25 sintetizados hidrotérmicamente, que se secaron a 150, 600 y 900 °C, se caracterizaron por espectroscopia infrarroja de transmisión. Las muestras se tomaron en forma de pastillas al 0.25% de peso en KBr. Los espectros correspondientes, que se presentan a continuación, presentan el espectro de absorción característico del óxido de silicio, pero todas las muestras que tienen TiO₂, presentan una banda adicional a 966 cm⁻¹, asociada al enlace ≡Si-O-Ti≡ reportados [19]. Adicionalmente, se observa un corrimiento hacia menores energías de 10 a 15 cm⁻¹ en la banda de absorción principal del silicato a 1107 cm⁻¹. El mismo comportamiento ocurre en la banda de absorción a 803 cm⁻¹ que cambia a 796 cm⁻¹





¹ y que está asociada al enlace $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ [20]. También, se aprecia en general un corrimiento en la banda de absorción de 472 cm^{-1} a 468 cm^{-1} , que se asocia a la banda de vibración del enlace $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, en forma de balancín [22]. Finalmente, la banda de absorción a 3435 cm^{-1} , se asocia a los grupos OH de la muestra, tal como se muestra a continuación.

Es de resaltar, que ninguna muestra, presenta bandas de absorción características de alguna fase alotrópica del TiO_2 . En el anexo I, se presentan los espectros infrarrojos y las bandas de absorción de las fases alotrópicas de anatasa y rutilo.

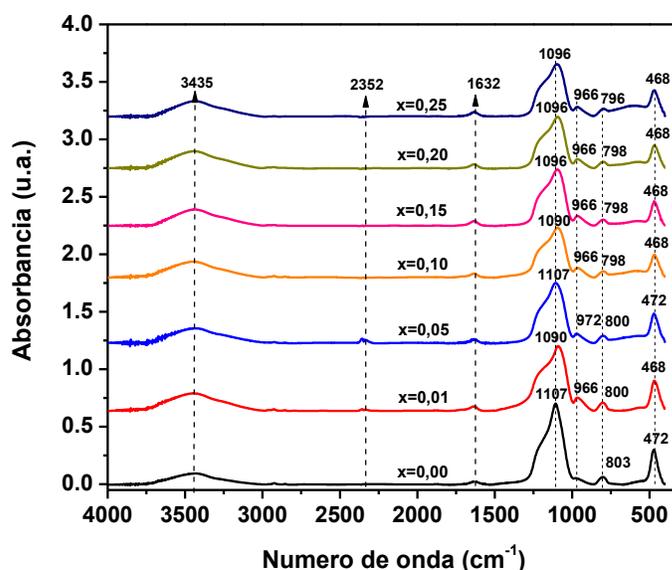


Figura 39. Espectroscopia Infrarroja de muestras calcinadas a 150 °C .

Cuando los materiales se secaron a 600 °C , y se tomaron los espectros, éstos nuevamente presentaron la banda característica del espectro del SiO_2 , y la banda de absorción principal mantiene su corrimiento de 1107 a 1090 cm^{-1} en las muestras que tienen TiO_2 . Adicionalmente, la nueva banda de absorción del enlace $\equiv\text{Si-O-Ti}\equiv$ reportado a 966 cm^{-1} permanece, mientras que las otras bandas, varían ligeramente alrededor de los valores de absorción del silicato. La banda de absorción a 3435 cm^{-1} , que está asociada a los grupos OH de la muestra, disminuyen por el efecto del tratamiento a alta temperatura, tal como los muestran los espectros de las muestra a continuación.



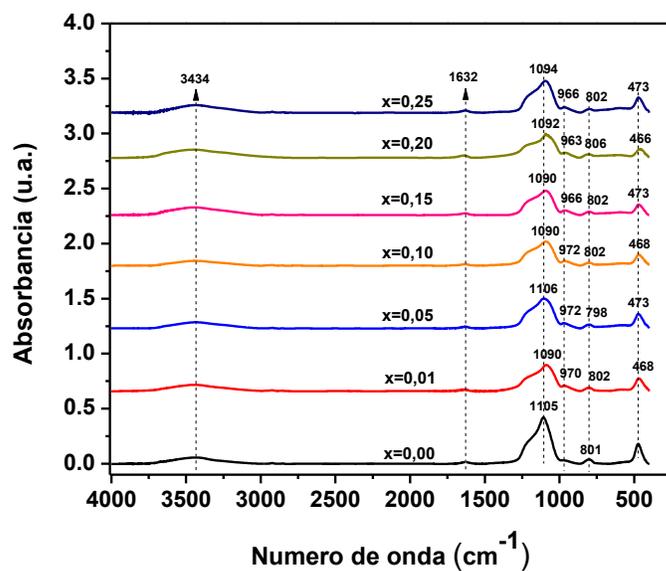


Figura 40. Espectros infrarrojos de muestras calcinadas a 600 °C.

Finalmente, los materiales se secaron a 900 °C, y los espectros infrarrojos, nuevamente presentaron el espectro característico del silicato discutido anteriormente.

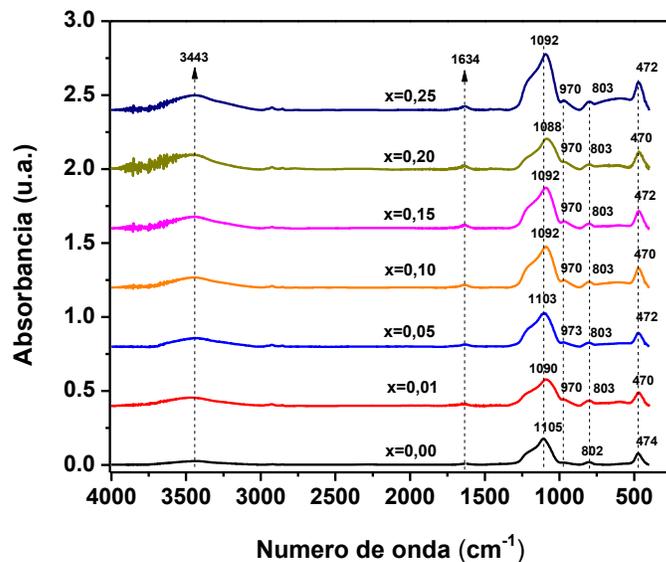


Figura 41. Espectros infrarrojos de muestras calcinadas a 900 °C.

Por lo anteriormente discutido, es posible proponer, que los materiales de la familia $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$ $x \leq 0.25$ sintetizados, presenten una estructura de silicato amorfo con puentes de oxígeno ($\equiv Ti-O-Si \equiv$) entre los átomos de Ti y Si presentes.





4.5 Área superficial por fisisorción de N₂, BET

La síntesis hidrotermal de la familia $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$ $x \leq 0.25$, también fue caracterizada por la técnica de medición de área superficial por fisisorción de N₂, Brunauer/Emmet/Teller mejor conocida como (BET) por las siglas en inglés de los nombres de los autores, que se describe en el anexo A.4.

Es sabido, que los silicatos sintetizados por métodos hidrotermales, presentan una alta área superficial y una forma de isoterma de absorción con un ciclo de histéresis característico, lo que las asocia con la morfología del material. Un ejemplo claro, es el material $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$, $x=0.10$, como se observa en la Figura 38, el cual, presenta una isoterma tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, característica de un material mesoporoso. Además, como se observa en la isoterma, el lazo de histéresis corresponde a un tipo H1, asociados con poros en forma cilíndrica y abiertos. Igualmente, este tipo de comportamiento, se presenta en los materiales con las relaciones molares: 0.05, 0.10, 0.15 y 0.25. Por otro lado, los materiales con relaciones molares de 0.01 y 0.20 presentan el mismo tipo de isoterma, pero con un lazo de histéresis tipo H2, lo que significa que son poseen poros con forma de botella no uniformes.

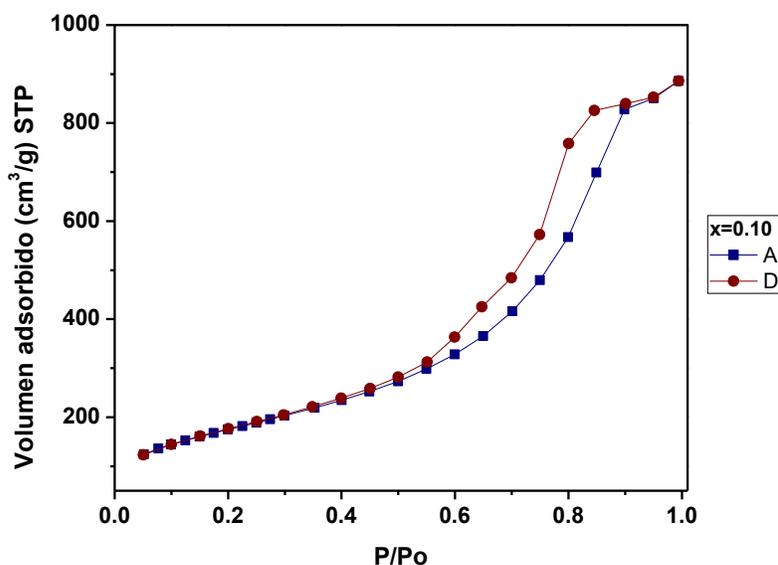


Figura 42. Isoterma adsorción-desorción de $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$ con una relación molar $x=0.10$.

A continuación, se presentan las isotermas de adsorción de los materiales $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$ $x \leq 0.25$, a partir de las cuales, se obtuvieron sus correspondientes áreas superficiales.



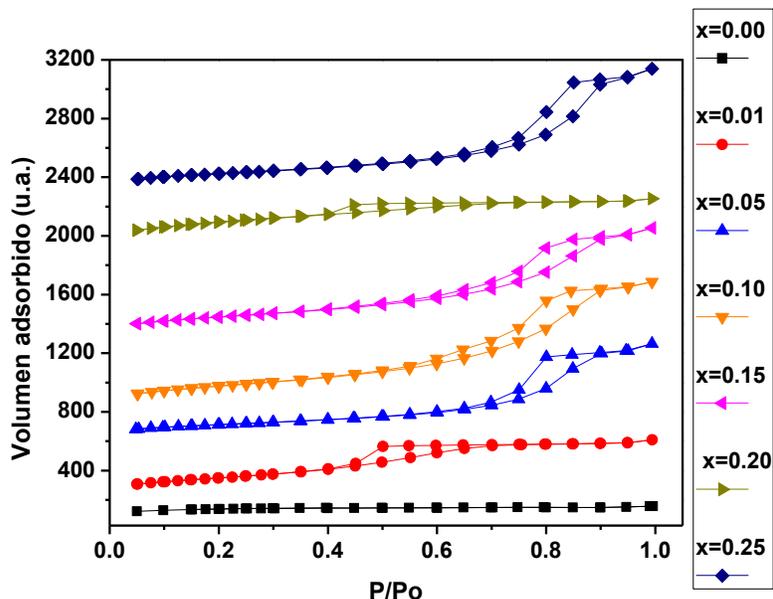


Figura 43. Isothermas de adsorción-desorción de materiales $(Ti_x-Si_{(1-x)})O_2$, $x \leq 0.25$.

En general los óxidos mixtos de sílice y titania sintetizados que se observan en la figura anterior, muestran una isoterma de adsorción-desorción tipo IV y lazos de histéresis tipo H1 y H2, que se corresponden con materiales mesoporosos [24].

En la tabla 9, se presentan los resultados obtenidos del área superficial de todos éstos materiales, en función de la relación molar. Los resultados experimentales, muestran que los materiales presentan altas áreas superficiales, lo que significa que se trata de materiales con alta porosidad. Se puede observar que los materiales presentan una tendencia, disminuyen su área superficial en función del aumento en la concentración del TiO_2 , asociado al tamaño de cristales de anatasa formados a través de la red porosa, debido a que al disminuir el tamaño de los cristales aumentan su área específica.

Tabla 9. Relación molar vs área superficial de las muestras sintetizadas.

Relación molar (x)	Área superficial (m^2/g)
0.00	661.0 ± 0.04
0.01	551.6 ± 0.02
0.05	402.4 ± 0.04
0.10	641.0 ± 0.04
0.15	542.4 ± 0.02
0.20	691.4 ± 0.02
0.25	451.0 ± 0.04





A partir de los datos generados experimentalmente para la determinación de las áreas, el equipo utilizado a través del software, da información acerca de la distribución del tamaño de poros, por el método BJH de las muestras, obtenidos de la isoterma de desorción. En la figura 44 y tabla 10, se presenta los resultados obtenidos, que muestran un aumento del tamaño de poro en función de la concentración molar del TiO_2 .

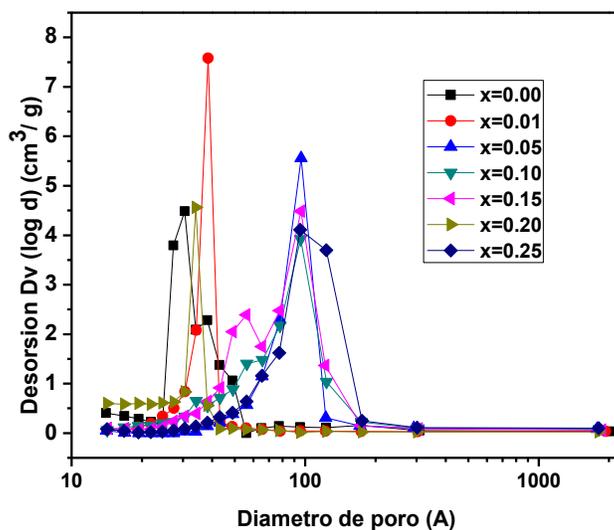


Figura 44. Grafica de los diámetros de poro de los materiales sintetizados.

Como se observa en la figura 44, los óxidos mixtos sintetizados calcinados por vía hidrotermal poseen diferentes tamaños de poros, asociado a que el TiO_2 posee una baja área superficial, mientras que, el SiO_2 presenta alta área superficial. Los tamaños de poro de los óxidos sintetizados se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Relación molar vs Diámetro de poro

Relación molar (x)	Intervalo de diámetro de poro (nm)
0.00	2-6
0.01	2-8
0.05	3-30
0.10	3-30
0.15	3-30
0.20	3-5
0.25	3-30





De los resultados obtenidos, el área superficial de los materiales sintetizados sigue la función $y=574.2695-104.0612x$ y de manera similar, el aumento en el tamaño de poro sigue la función $y=4.70747 +17.16805x$. Lo anteriormente mencionado, se aprecia mejor en la gráfica comparativa área-poro vs composición molar (x) que se presenta a continuación, grafica 45.

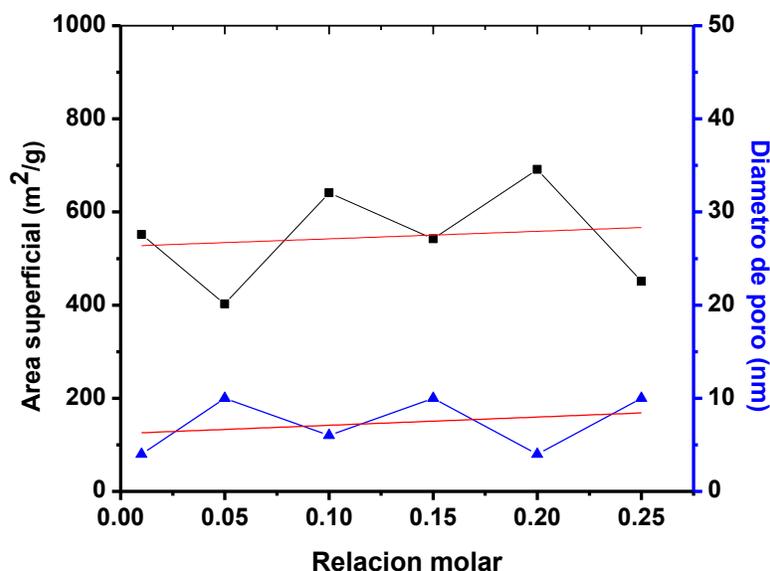


Figura 45. Gráfica comparativa área-poro vs composición molar (x)

En la gráfica 45 se observa que los sólidos obtenidos mantiene una relación entre el área superficial y el diámetro de poro debido al aumento de la concentración de TiO_2 . Para relaciones molares que son pares el área superficial aumenta el diámetro de poro disminuye, mientras que para relaciones molares impares la relación es inversa..

4.6 Microscopia electrónica de barrido

Para reafirmar lo anteriormente discutido correspondiente al área superficial y diámetro de poro de los materiales sintetizados, se presentan las microscopias de los materiales sintetizados con una relación molar (x) de 0.15 y 0.20 (Figura 46).



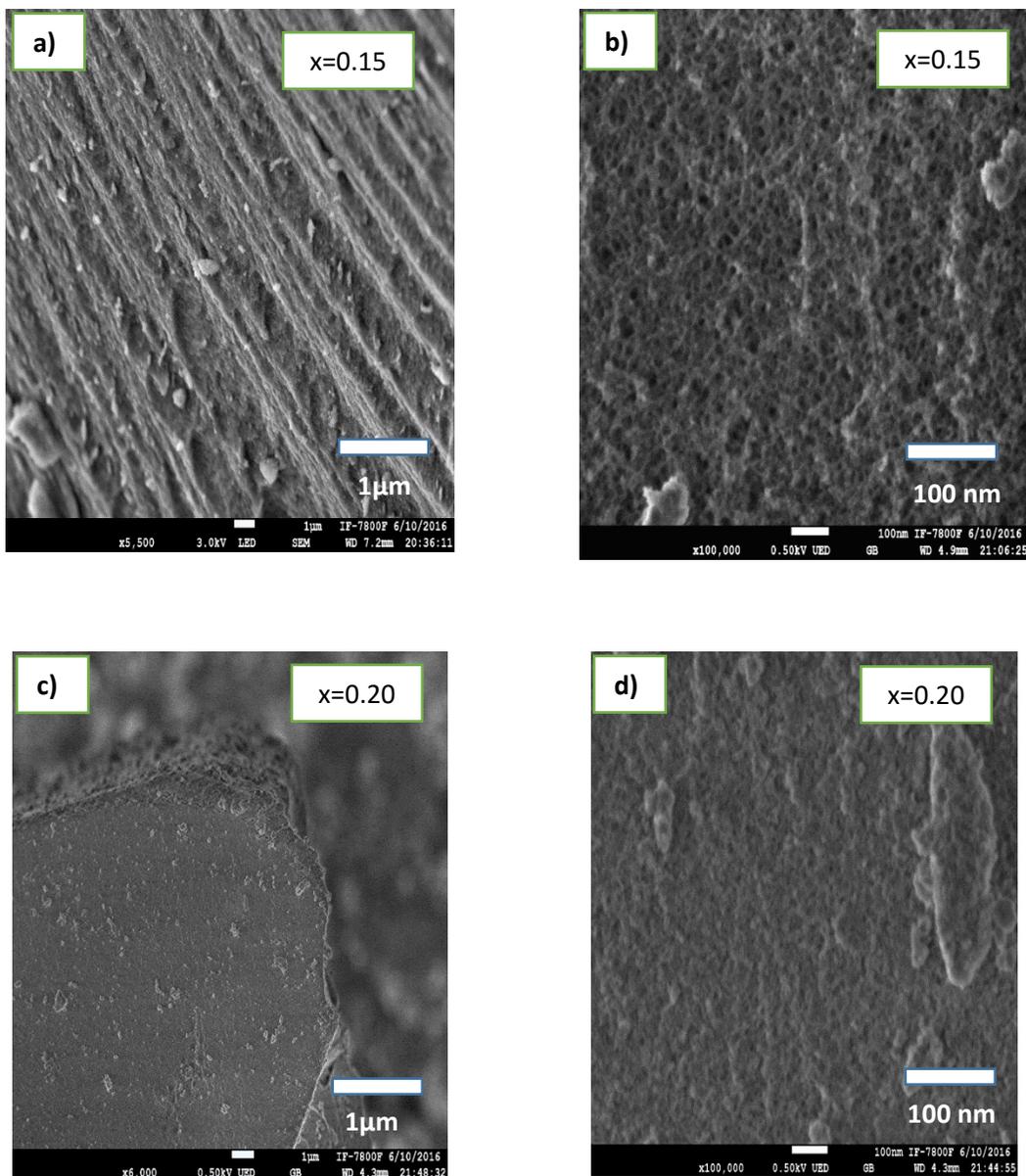


Figura 46. Micrografía (MEB) de los óxidos $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$, $x=0.15$ y 0.20 , a una escala de $1\mu\text{m}$ a) y c) y de 100 nm b) y d).

En las imágenes a) y c), se aprecian sobre la superficie la formación de pequeños cristales blancos presumiblemente de TiO_2 (anatasa), durante el proceso de síntesis.

Además, se pueden apreciar en la figura 46, inciso b), el material sintetizado $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$, $x=0.15$ posee diversos tamaños de poro, distribución de poro no uniforme, mientras que para el material sintetizado $(\text{Ti}_x\text{-Si}_{(1-x)})\text{O}_2$ $x=0.20$, inciso d), el material posee una distribución





de más uniformes y tamaños de poro más pequeños. Los materiales obtenidos son mesoporosos.

4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La figura 47 muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los óxidos mixtos sintetizados. EL SiO_2 no muestra señales de absorción entre 240 y 500 nm, dentro del espectro UV-Vis, debido a que presenta transiciones electrónicas a longitudes de onda más pequeñas, por debajo de los 200 nm . Por otra parte, el incremento de la relación molar de TiO_2 como se observa, produce un incremento de las señales de absorción entre 240 y 380 nm. Además, el incremento de TiO_2 dentro de los materiales sintetizados, desplaza los bordes de absorción a longitudes de onda más grandes, provocados posiblemente por la formación de pequeños cristales de TiO_2 (fase anatasa), asociados con un número de coordinación del Ti, tetraédrica [21,22]. Los espectros obtenidos revelan que el átomo de Ti^{4+} coexiste en diferentes ambientes, formando enlaces (-O-H, -O-Si, -O-Ti) y conforme aumenta la relación molar del Ti, éste tiende a formar más enlaces Ti-O-Ti [22].

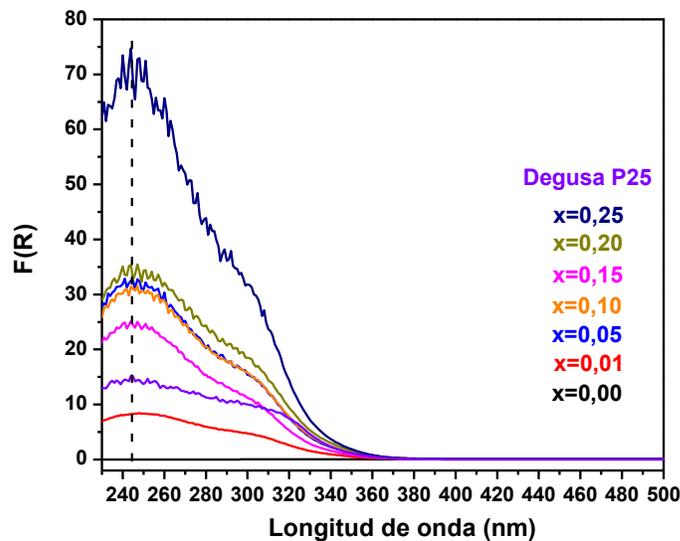


Figura 47. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa obtenidos.

A partir de las bandas de absorción obtenidas (figura 47) se obtuvieron los valores para la energía de banda prohibida (E_g) por el método Kubelka-Munk (ver anexo F) cuyos valores





se muestran a continuación en la tabla 11. Como se observan en los espectros, se presenta una disminución de la energía de borde prohibida (bandgap), mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Energía de banda prohibida en función de la relación molar.

Relación molar (x)	Eg (eV)
0.00	9*
0.01	6
0.05	4.2
0.10	4.2
0.15	4.3
0.20	4.1
0.25	4.2
Degusa P25	3.3*

*Dato reportado de la literatura

El aumento de TiO_2 indica que, una mayor formación de enlaces Ti-O-Ti dentro de la red porosa lo que provoca una la disminución de la Eg. Como se observa la tabla anterior, la Eg disminuye hasta 4 eV. Las energías de banda prohibida para materiales semiconductores abarcan un intervalo de 0.3 a 10 eV; los óxidos mixtos obtenidos poseen Eg's de tipo semiconductor. Los valores de Eg de los óxidos mixtos sintetizados se acercan al valor del TiO_2 comercial (Degusa P25) el cual es de 3.3 eV.





Conclusiones





5. Conclusiones

Se logró sintetizar óxidos mixtos de sílice-titania mediante el proceso sol-gel combinado por tratamiento hidrotermal a 200 °C.

Los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos sintetizados presentan bandas características de un silicato, con la aparición de una nueva banda de absorción a 966 cm^{-1} asociada a la formación de enlaces $\equiv\text{Si-O-Ti}\equiv$, lo que asocia que se obtuvo un sólido homogéneo a nivel molecular.

Las señales de los espectros Raman de los materiales obtenidos por tratamientos térmicos,, 150, 600 y 900 ° C, comparadas con las señales de los espectros de las fases alotrópicas del TiO_2 (anatasa y rutilo) muestran la formación de anatasa incipiente.

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados, presentaron la formación de una fase alotrópica de TiO_2 (anatasa) a nivel de impurezas, cuando aumenta la relación molar y la temperatura.

Mediante un ATG, se asociaron las pérdidas de peso del material al proceso de deshidratación y combustión alcoholes y grupos alcóxidos, lo que permitió calcular el grado de condensación de los óxidos mixtos.

El análisis por CDB, permitió comprobar los procesos endotérmicos y exotérmicos relacionados con la evaporación de agua, alcoholes y combustión de grupos etóxidos y butóxido residuales durante las reacciones de hidrólisis y condensación, tratamientos térmicos y formación de fases cristalinas de TiO_2 .

A través del método BET se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción tipo IV, con un lazo de histéresis tipo H1 y H2, correspondiente a materiales mesoporosos, con altas áreas superficiales ($400\text{-}700\text{ m}^2/\text{g}$) y diámetros de poro promedio en el intervalo de 2 a 30 nm.

Los resultados de las áreas superficiales específicas y distribución de tamaño de poro de los materiales obtenidos, pueden ser considerados para futuras aplicaciones como soportes catalíticos.

Finalmente, el aumento en función de la relación molar del TiO_2 , produce que la energía de banda prohibida (E_g) disminuya hasta 4 eV, obteniéndose un material de tipo semiconductor que se acercan al valor de E_g del TiO_2 comercial (Degusa P25), 3.3 eV..





Anexos





6.Anexos

Anexo A: Técnicas de caracterización

A.1 Espectroscopia IR

La espectroscopia IR se fundamenta en la absorción de radiación Infrarroja por la materia, la cual, produce vibración en las moléculas, grupos funcionales y redes atómicas. Cuando se le suministra luz infrarroja, ésta es absorbida por la materia, si se cumple que la energía infrarroja posea la suficiente energía para producir un cambio vibracional en función del tipo de enlaces presente en el material. El cambio vibracional en la materia, está asociado a una frecuencia o número de onda [23] . La energía que relaciona el número de onda y la frecuencia está dada por la siguiente ecuación:

$$E = hv \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

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

v: es la frecuencia (1/s)

A partir del modelo ondulatorio de la luz, $c = v\lambda$ (2) la frecuencia, se puede expresar como:

$$v = \frac{c}{\lambda} = c \left(\frac{1}{\lambda} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Donde:

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

λ : es longitud de onda (cm)

El número de onda, $\left(\frac{1}{\lambda} \right)$ es el inverso de la longitud de onda en (cm) y se representa como $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), expresado matemáticamente como (4)

Número de onda (cm^{-1}) es: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación (4) en la (3) se obtiene la siguiente expresión:





$$v = c \left(\frac{1}{\lambda} \right) \rightarrow v = c\bar{\nu} \dots \dots \dots (5)$$

Finalmente, si se sustituye ésta última ecuación (5) en (1) se obtiene la ecuación (6):

$$E = hv = h c \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu} \dots \dots \dots (6)$$

A partir de la ecuación (6) se observa que la energía E, varía directamente con el número de onda, y ésta variación en la energía, es inversamente proporcional a la longitud de onda. Es decir, si la longitud de onda aumenta, el número de onda disminuye y por lo tanto la energía disminuye. Así, un incremento en el número de onda corresponde a un incremento en el valor de energía.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano. El espectro IR lejano se localiza en un intervalo de número de onda de 400 a 10 cm^{-1} . Mientras, el infrarrojo medio, se encuentra de 4000-400 cm^{-1} [23,25]. Finalmente, el infrarrojo cercano se localiza en el intervalo de 14000-4000 cm^{-1} .

Para el análisis de una muestra se hace incidir un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja. El haz que incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar a un divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva, es decir, se obtiene información acerca de los tipos de grupos funcionales presente en la muestra analizada, logrando obtener bandas características de los enlaces de cada grupo funcional[24].

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





A.2 Difracción de rayos X, DRX

La técnica de caracterización por difracción de rayos X (DRX) se emplea para el estudio y análisis estructural de materiales, generalmente sólidos. Los rayos X, son ondas electromagnéticas, que tienen una longitud de onda en el intervalo de 10^{-8} - 10^{-11} m (10 a 0.01 nm) [9] de orden magnitud y éstas longitudes de onda son similares a las distancias interatómicas en la materia, que son emitidos por los átomos, cuando su estructura electrónica, es perturbada por el impacto de un haz de electrones de alta energía. En el espectro electromagnético, los rayos X, por lo que, es posible utilizarlos como método para explorar la naturaleza de los cristales y otros materiales con estructura periódica o inclusive amorfos. El fenómeno de difracción de rayos X, ocurre por la interacción del campo eléctrico de la onda y las nubes de electrones de los átomos presentes en el material, lo que brinda información acerca de su arreglo estructural del material [9].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra, a diferentes ángulos de inclinación, donde los rayos X son difractados, en diferentes direcciones. Los rayos X difractados contienen la información de la estructura y posición de los átomos presentes en una muestra. Generalmente, la muestra, un sólido o polvo, posee una estructura atómica periódica y ordenada, por lo cual, produce una huella característica o patrón de difracción. Las sustancias cristalinas dispersan los rayos X produciendo un patrón único de difracción, que es característico para cada sustancia cristalina.

Por ejemplo, en la figura 48 se hace incidir un haz de rayos X, sobre una muestra, a un determinado ángulo θ , con una longitud de onda λ . Los círculos en azul sobre la línea horizontal, representan capas o planos de átomos de la muestra, separadas a una distancia d , la cual, describe el fenómeno de la difracción de los rayos X que se produce, cuando éstos, interactúan con los planos de átomos de la muestra [9].



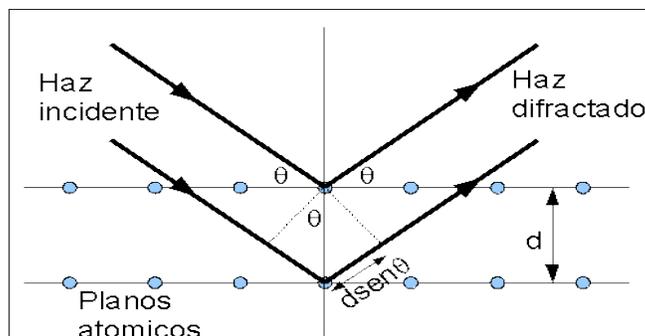


Figura 48. Representación geométrica de la Ley de Bragg.

A esta representación geométrica, se le conoce como ley de Bragg, la cual, se expresa matemáticamente como:

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

Donde:

n: es el número entero que representa el orden de reflexión.

λ : es la longitud de onda de los rayos X.

d: es la distancia interplanar entre los átomos del cristal.

θ : ángulo de incidencia.

Cuando se satisface la ecuación de Bragg, el ángulo que forman los rayos difractados por los planos atómicos, debe de ser el mismo que el haz incidente difractado.

Los valores de "***d***" [9] se obtienen de la ley de Bragg, para ellos se recurre a tablas elaboradas en función de las variaciones del ángulo θ [9], con éstos datos y de acuerdo a la intensidad de las señales obtenidas, conocidas más comúnmente como los picos de difracción, se pueden identificar o proponer el arreglo atómico existente en el material.

Generalmente, como se sabe en un sólido puede presentarse la formación de una más fases cristalinas, usualmente esta fases, poseen un tamaño de cristal microscópico. Las fases cristalinas que se forman en el sólido le otorgan ciertas propiedades (mecánicas, eléctricas y químicas), las cuales dependen de dos factores: las propiedades de un solo cristal y la manera en cómo se agregan. Por lo tanto, dependiendo del número de fases cristalinas y el modo en que están agrupadas, el sólido presenta un comportamiento fisicoquímico único. Además, el tamaño, la calidad y la orientación de una fase cristalina





son de gran importancia, ya que, permiten diferenciar una fase de otra y brindar información adicional.

En un patrón de difracción la amplitud de los picos está relacionado con el tamaño de partícula, es decir, cuando ocurre que la amplitud de los picos presentes son muy intensos y angostos, el tamaño de partícula es superior a 1000 Å. Por otro lado, cuando la amplitud de los picos se hace más grande o ancha se tiene entonces un tamaño de partícula menor a 1000 Å, escala nanométrica[31].

Existen algunos materiales que no presentan un arreglo atómico ordenado, a este tipo de materiales se les llama amorfo. Un material que es amorfo presenta un picos de difracción que se caracterizan por ser anchos [31]en comparación con material que es cristalino, angostos.





A.3 Espectroscopia Raman

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

La técnica, consiste en la dispersión de luz de haz coherente. La luz, en forma de fotón, colisiona con una molécula, lo que ocasiona que el fotón se disperse. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía. Sin embargo, una fracción de ellos, que inciden en una molécula, intercambian energía con la molécula durante la colisión, lo que ocasiona que se dispersen (mediante un fenómeno conocido como dispersión inelástica ó Efecto Raman) por lo cual, se produce un cambio de la frecuencia asociada al fotón incidente [24]. Estos cambios en la frecuencia, son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por lo tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.

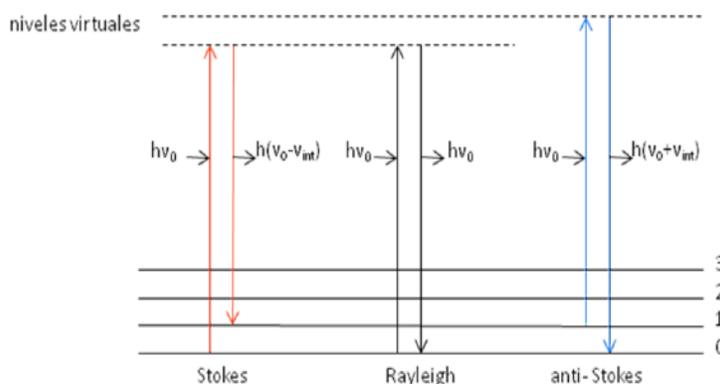


Figura 49. Representación gráfica del Efecto Raman.

De acuerdo con la figura 49, según la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los siguientes casos [24,25], presentados a continuación:

1. Dispersión Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por lo tanto no hay ninguna variación energética. Este proceso no proporciona información espectroscópica.
2. Dispersión Raman-Stokes: Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula del material, la cual, se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.





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

En general, un espectro Raman (Figura 50), es una representación de la intensidad de la luz dispersada frente a un corrimiento Raman. Se observa una banda central, correspondiente a la dispersión Rayleigh, a la misma frecuencia que el fotón incidente y de gran intensidad, y a cada lado de ella, se sitúan de manera simétrica las bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes.

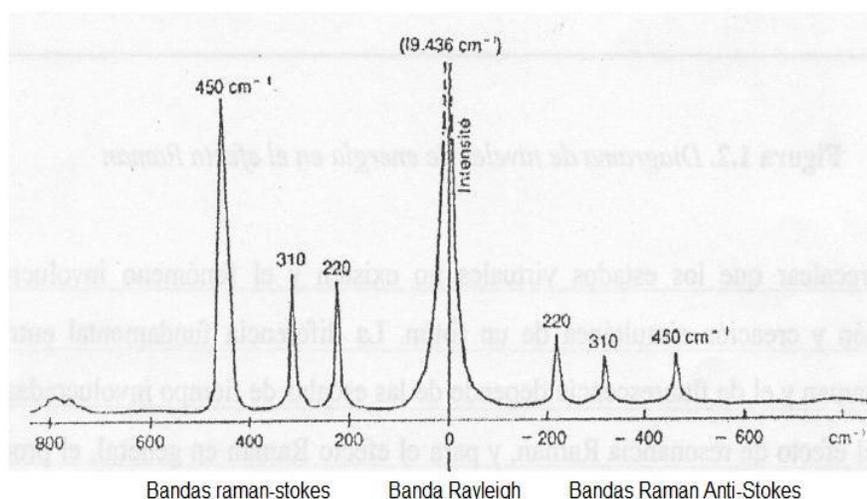


Figura 50. Representación del espectro Raman. Centro Banda Rayleigh, lado izq. Banda Raman-Stokes y lado der. Banda Raman Stokes.

A temperatura ambiente la mayoría de los átomos y moléculas, presentes en los materiales, se encuentran en un estado de mínima energía, por lo cual, es más probable que se produzca un cambio de energía, de un estado mínimo de energía a uno de más alta energía, por lo cual, en espectro Raman se muestran las líneas Stokes, comparadas con las líneas Anti-Stokes [25].

La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

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





A.4 Área superficial por fisisorción de N₂, BET

La superficie de un sólido, puede estar llena de defectos debido a su proceso de formación, ya sea que se forme un material cristalino ó amorfo. Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fija sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido, se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, se conocen como adsorbato.

Las formas más habituales de la representación del equilibrio de adsorción, es utilizando la relación entre la cantidad adsorbida de gas (generalmente N₂) o la presión, en el caso de gases o vapores, mientras que, se utiliza la concentración en el caso de adsorción de líquidos, y a una temperatura determinada en todos los casos. Esta relación, se conoce como isoterma de adsorción, para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

La técnica de la isoterma de adsorción, se basa en el principio de la adsorción física de un gas inerte (nitrógeno) que al estar en contacto con la superficie del sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, lo cual depende de la presión del gas y de la temperatura. La isoterma obtenida, proporciona información acerca del volumen adsorbido en la muestra solida a una determinada presión, además, permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Gráficamente, las isotermas se expresan como una curva, donde el eje de las ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido a una temperatura conocida y en el eje de las abscisas, se expresa la presión relativa de equilibrio (P/P_o) el cual, varía entre 0 y 1. En esta expresión, P_o es la presión de saturación a la cual, el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma [26].

La isoterma más usada para el análisis del área superficial en un sólido se debe a Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma de BET. La cual considera la formación de multicapas en comparación con la isoterma de Lagmuir.

El modelo de la isoterma de BET se representa como la siguiente ecuación:

$$V = \frac{V_m * C * P}{(P_o - P) \left[1 + \frac{(C-1)P}{P_o} \right]}$$

Generalmente, la ecuación para su aplicación grafica se reescribe de la siguiente manera:





$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_o}$$

Donde:

P: es la presión (mmHg)

P_o: es la presión de saturación del adsorbato (mmHg)

V: volumen del gas adsorbido (cm³ STP/ g)

V_m: es el volumen adsorbido en la monocapa (cm³ STP/ g)

C es un término que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de desorción de la multicapa, el cual, es representado por la siguiente ecuación:

$$C = A * \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)$$

Donde:

A: es una constante

E₁: es el calor de adsorción

E₂: es el calor de desorción

R: es la constante de los gases ideales (0.082 L atm /mol K)

T: Temperatura (K)

Existen seis tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [26], las cuales, se describen a continuación:

La isoterma de tipo I: Se caracteriza al inicio por presentar un rápido aumento de volumen adsorbido de gas conforme aumenta la presión del sistema y finalmente alcanza un valor límite. Es característica de materiales microporos

La isoterma de tipo II: característica de los sólidos no porosos o macroporosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma, representa una adsorción multicapa. El punto B en la figura 51, indica el valor de la presión relativa para la cual, el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así, una adsorción multicapa.





La *isoterma de tipo III*: sucede cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo de isoterma poco frecuente.

La *isoterma de tipo IV*: es característica de sólidos mesoporosos. Se caracteriza por presentar un ciclo de histéresis, debido a las propiedades de la red porosa.

La *isoterma de tipo V*: se obtiene de materiales mesoporoso, que presentan un ciclo de histéresis debido a la afinidad adsorbato-adsorbente. Es muy poco frecuente este tipo de isoterma.

La *isoterma de tipo VI*: es poco frecuente. Representa una adsorción escalonada en multicapa. Este tipo de isoterma ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

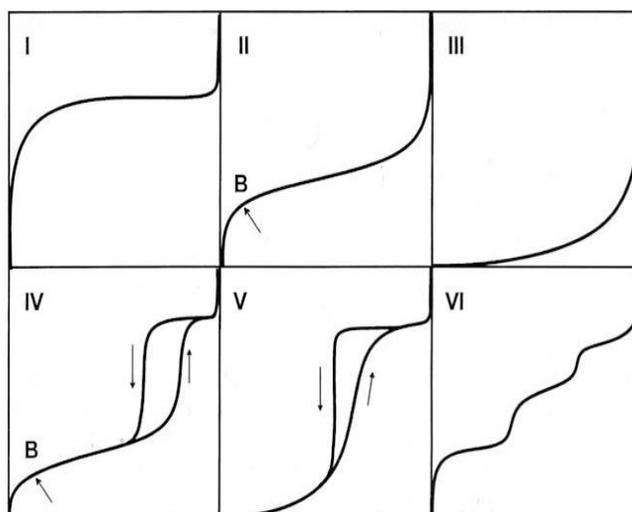


Figura 51. Los seis tipos de isothermas de adsorción según la calificación de la IUPAC y Brunauer.

Lazos de histéresis

Un sólido poroso está compuesto por diferentes tipos y tamaños de poros, los cuales influyen en el proceso de adsorción y desorción lo que produce que se presenten lazos de histéresis. Según la IUPAC [26] existen cuatro tipos, figura 52, los cuales están clasificados de la siguiente manera:



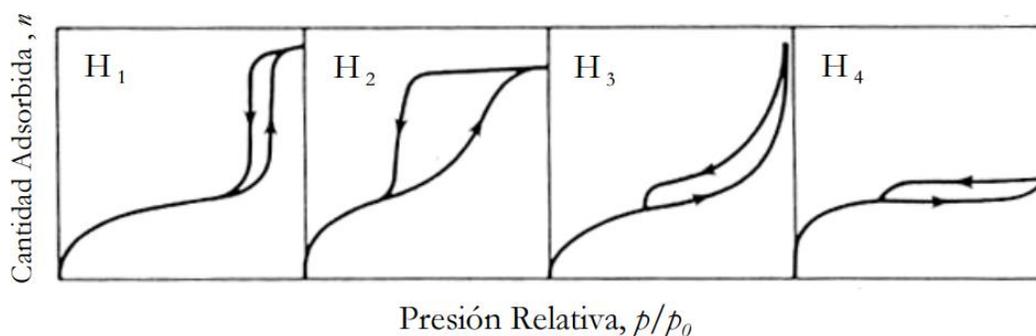


Figura 52. Clasificación de los lazos de histéresis según la IUPAC.

Lazo de histéresis H1: este tipo de lazo se asocia con materiales porosos que presentes como aglomerados o empaquetados de manera regular y presentan distribuciones estrechas de tamaño de poro.

Lazo de histéresis H2: este tipo de lazo es ancho pertenece a materiales con poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos, en forma de “cuello de botella”.

Lazo de histéresis H3: Pertenece a materiales que poseen agregados de partículas en forma de placa.

Lazo de histéresis H4: este tipo de lazo es característico de los carbones activados, su distribución de poros está en el orden los microporos.





A.5 Análisis térmogravimétrico (TG)

El análisis termo-gravimétrico, se fundamenta en la variación del cambio de peso, que sufre una muestra, debido a un cambio de temperatura, a medida que se calienta (o se enfría), generalmente bajo un flujo de gas, que puede ser inerte (N_2 o argón por ejemplo) u oxidante (generalmente aire u oxígeno) es decir, en una atmosfera “controlada” [27]. La representación del peso o del porcentaje del delta de peso ($\% \Delta P$) en función de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Algunas veces, los investigadores utilizan también el concepto de cambio de masa como sinónimo del cambio de Peso, la relación de transformación entre ambos conceptos es la constante de la aceleración de la gravedad “g”, lo que convierte a la masa en una fuerza. Así, el cambio de masa, se sigue como un cambio de peso en una balanza. En la figura 53, se muestra lo anteriormente mencionado, con el ejemplo de la descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado. El registro de estos cambios de temperatura en el oxalato utilizado como ejemplo, nos proporciona información acerca de la temperatura a la cual se descompone, cómo reacciona en la atmósfera experimental, su estequiometría, la estabilidad térmica de las diferentes sustancias formadas, la pureza, y cinética química [27,28].

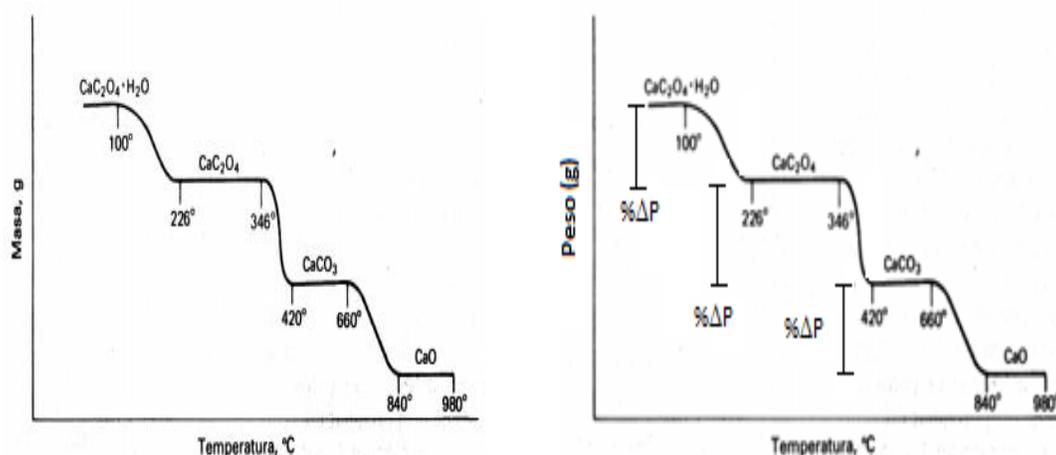


Figura 53. Termograma de la descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado, asociada a pérdida de masa o peso.





A.6 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica térmica, que consiste en medir la cantidad de energía que se absorbe o se desprende en un proceso físico-químico en una muestra en estudio, comparada contra una muestra de referencia, generalmente α -alúmina. El sistema consiste en dos porta-muestras idénticos, cada uno con un detector de temperatura consistente en un termómetro de resistencia de platino y fuentes de calentamiento individuales [28]. La potencia que se aplica a cada calentador en la muestra y la referencia es variada continua y automáticamente en respuesta a posibles transformaciones térmicas de la muestra, con el fin de evitar su desarrollo o cualquier diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia tanto en el calentamiento como en el enfriamiento.

La diferencia de alimentación entre las resistencias eléctricas de calentamiento, se registra en función de la energía programada. El principio de la $T=0$ es el fundamento de la CDB. El área delimitada por los picos es directamente proporcional a los cambios de energía [27].

La técnica sigue el principio de que la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia (ΔT) debe ser cero, es decir, se basa en que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase como lo muestra la figura 54, se incrementa (o disminuye) el flujo de calor de la muestra, comparada con la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura, permitiendo, determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, es decir, si se ha presentado un proceso exotérmico o endotérmico [27,28]. Los cambios de energía permiten encontrar y medir las transiciones en una muestra cualitativamente y registrar a que temperatura suceden, por lo cual, se pueden obtener las entalpías de transición o de reacción de un material.

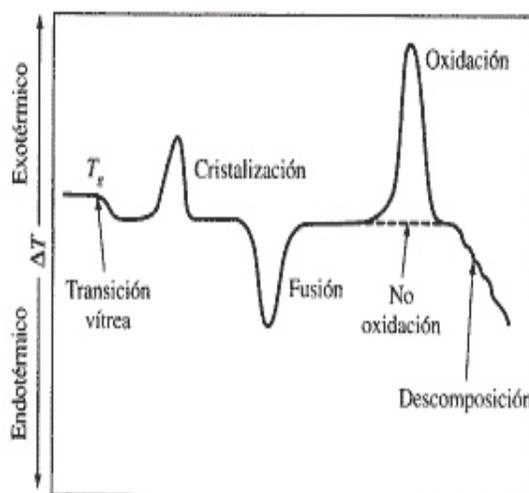


Figura 54. Termograma de CDB, mostrando los cambios térmicos encontrados en los materiales.





A.7 Espectroscopia UV-Vis

El fundamento de la espectroscopia UV-Vis, se debe a la capacidad que tiene la materia de interactuar con la radiación electromagnética, para absorber radiación. La región del espectro ultravioleta (UV) está definida en el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Mientras, la región del espectro visible (Vis), se encuentra comprendida entre 400 y 700 nm [24,29].

La radiación ultravioleta – visible sobre una muestra provoca transiciones electrónicas, figura 55, que se producen como consecuencia de la excitación de un electrón, el cual, es promovido desde un estado de mínima energía a uno de mayor energía. La energía absorbida depende de la diferencia de energía entre el estado menor energía y el de mayor energía, cuanto menor es la diferencia de energía, mayor es la longitud de onda de absorción. La absorción depende de la estructura de la molécula. Algunos enlaces presentes en una muestra, como los dobles, al interactuar con la radiación UV-Vis, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el espectro visible, así, como en el UV [29].

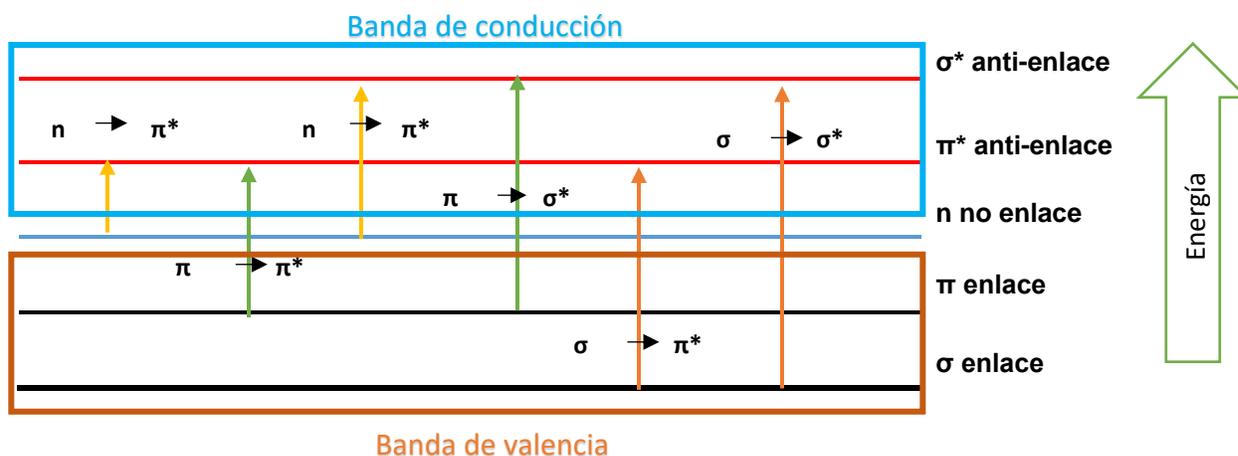


Figura 55. Representación gráfica de los orbitales moleculares donde ocurren las transiciones electrónicas.

Cuando se combinan dos orbitales atómicos, un orbital molecular enlazante de baja energía (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) con uno anti-enlace de alta energía (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital), se produce una transición electrónica (ver figura 55). La diferencia de energía entre estos dos tipos de orbitales se le conoce como energía de banda prohibida o energía de brecha. La energía de brecha está asociada al tipo de





material, en orden mayor a menor energía de brecha el material presentara propiedades de un aislante, semiconductor y conductor.

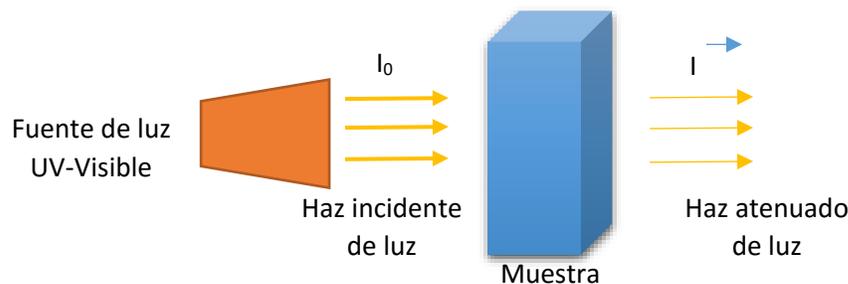


Figura 56. Representación gráfica de la espectroscopia UV-Vis.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una muestra, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada al pasar a través de la muestra (I), por lo tanto, el haz que sale es menos intenso, a esta variación de intensidad que sufre el haz (figura 55), se le llama transmitancia, y se expresa de la siguiente manera:

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

T: Transmitancia.

I_0 : es la intensidad de luz con la que se incide la molécula.

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

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

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

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

$$A = \epsilon bc$$

A: absorbancia

ϵ : es la constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción molar, de absorptividad o coeficiente de extinción.





b: tamaño de la celda (cm).

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

La reflectancia difusa se define como la radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones de la muestra. En un sólido, ocurre cuando un haz de luz choca con la superficie del sólido, figura 57, este es reflejado con un ángulo de incidencia diferente, ángulo disperso. Este fenómeno es ocasionado por la rugosidades del sólido en su superficie, lo que produce que el haz se desvíe. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a una muestra de referencia que no absorba luz en longitudes de onda donde se analiza.

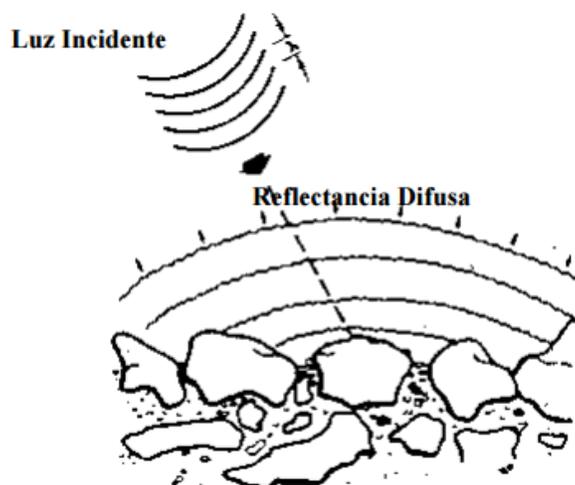


Figura 57. Esquema del efecto de la reflectancia difusa sobre un sólido rugoso.

El espectro obtenido no tiene relación directa con la concentración como sucede con las muestras líquidas, puesto que la longitud de onda cambia durante la medición. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud concreta y debido a estas condiciones se puede aplicar la teoría de Kubelka-Munk (ver anexo F). Esta teoría nos dice que un medio dispersante, sufre un proceso de absorción y dispersión, y que estos procesos se pueden escribir en función de dos constantes, k de absorción y s de dispersión.





A.8 Microscopía electrónica de barrido

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

Es una técnica, que utiliza un haz de electrones para barrer una determinada área del material. Los electrones, pasan a través de un campo eléctrico y son acelerados, al chocar con la muestra, provocan que algunos electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y pierdan energía, lo cual, produce imágenes de alta resolución, que representan las características de la superficie del material. Además, existen otro tipo emisión de electrones, conocidos como retro-dispersados, que dependen del número atómico promedio de la muestra, lo que, permite generar imágenes con alto contraste, donde las zonas más brillantes, corresponden a sitios de mayor numero atómico. Por otro lado, se presenta otro fenómeno característico, la emisión de rayos X, que permiten determinar la composición elemental del material [30].

Los microscopios electrónicos, figura 58, permiten ampliar la imagen de una muestra hasta 200,000 veces, lo que permite obtener imágenes tridimensionales.

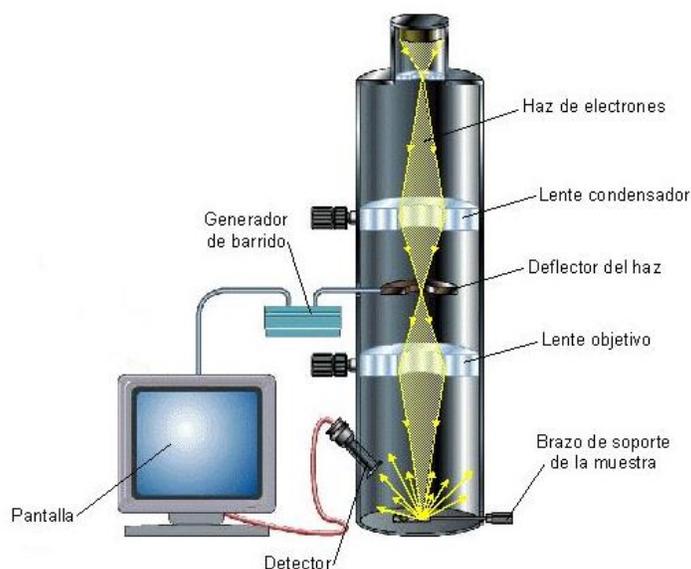


Figura 58. Representación gráfica del funcionamiento un microscopio electrónico de barrido.





Anexo B: Cálculos estequiométricos

A partir de los datos de los reactivos presentados en la tabla 12, se sigue una metodología de cálculo, partiendo de un volumen de 5 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) como base de cálculo, se obtiene el número de moles contenidos en ese volumen, de la siguiente manera:

Tabla 12. Propiedades de las sustancias utilizadas en la síntesis.

CAS	Sustancia	Peso Molecular(g/gmol)	Densidad (g/ml)	Pureza (%)
78-10-4	TEOS	208.33	0.933	98
5593-70-4	Butóxido de Ti	340.32	1	97
64-17-5	Etanol Anhidro	46.07	0.785	99.95
7697-37-2	Ácido Nítrico	63.01	1.48	90
	Agua	18	1	100

Fuente: Sigma Aldrich

Para obtener la masa de cualquier volumen se utiliza la fórmula que expresa la densidad, (1):

$$\rho = \frac{m}{v} \dots \dots \dots (1)$$

Donde

ρ : densidad (g/ml)

m : masa (g)

v : volumen (ml)

Despejando de la fórmula (1), la masa se obtiene la expresión:





$$m = v * \rho \dots \dots (2)$$

El reactivo que se emplea no es completamente puro, por lo tanto, si se multiplica la masa obtenida de la ecuación (2) por porcentaje de pureza, se obtiene la masa libre de impurezas, como se muestra en la ecuación (3):

$$m(\text{libre de impurezas}) = m * (\% \text{pureza}) \dots \dots (3)$$

Entonces, para obtener el número de moles obtenidos de la ecuación (3) se utiliza la fórmula (4)

$$n = \frac{m}{PM} \dots \dots (4)$$

Donde:

n: número de moles (mol)

m: masa (g)

PM: peso molecular (g/gmol)

Tomando como base el 100 % a el número de moles calculados previos de tetraetilortosilicato (TEOS) , ahora se calcula el volumen para el butóxido de titanio que corresponda a una relación molar del , 25, 20, , 15, 10, 5 y 1 % y el resto de de TEOS. De ésta manera, el método de cálculo para el volumen del butóxido de titanio, se realiza de modo inverso al cálculo de los moles de TEOS, como se presenta a continuación:

Por ejemplo y puesto que se trata de una combinación de porcentaje molar, el 90% de TEOS y 10% de butóxido de titanio, tenemos:

$$100\% - 0.0219 \text{ moles de TEOS}$$

$$10\% - x \text{ moles de butóxido de titanio}$$

Para obtener la masa de butóxido de titanio se utiliza la fórmula (3) y despejando de la fórmula se llega a la siguiente expresión:

$$m = n * PM \dots \dots (4)$$





El reactivo que se emplea no es completamente puro, entonces para obtener la masa libre de impurezas se emplea la formula (4).

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

Nuevamente, se emplea la formula (1) y despejando el volumen se llega a la siguiente expresión:

$$v = \frac{m}{\rho} \dots \dots (5)$$

Entonces, se tiene que en un volumen de 5 ml de TEOS, están presentes 0.0219 moles de TEOS, los cuales, representan el 100 % de los moles. Mediante el uso de una regla de tres, se obtienen los diferentes porcentajes molares, según la relación que se requiere. Así, con los diferentes porcentajes molares, es factible calcular cuánto volumen de butóxido se necesita para preparar las diferentes mezclas en fase líquida. Ésta vez, el procedimiento se realiza en forma inversa al cálculo de los moles de TEOS. Obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 13:

Tabla 13. Relación de porcentajes molares de los materiales sintetizados.

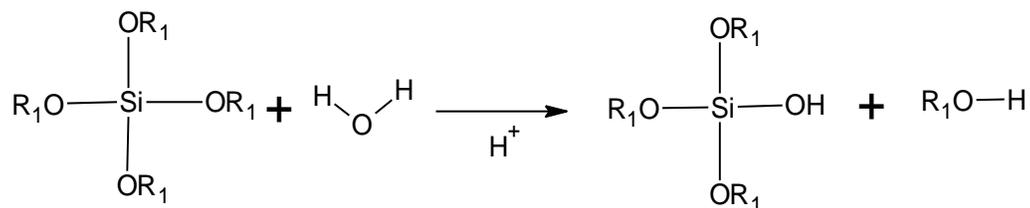
TEOS (ml)	Butóxido de titanio (ml)	Moles TEOS	Moles de butóxido de titanio	% mol de TEOS	% mol de butóxido de titanio
5	0	0.0219	0	100	0
5	0.08	0.0219	0.0002	100	1
5	1.5	0.0219	0.0011	100	5
5	2.3	0.0219	0.0022	100	10
5	3.5	0.0219	0.0033	100	15
5	4.6	0.0219	0.0044	100	20
5	5.8	0.0219	0.0055	100	25



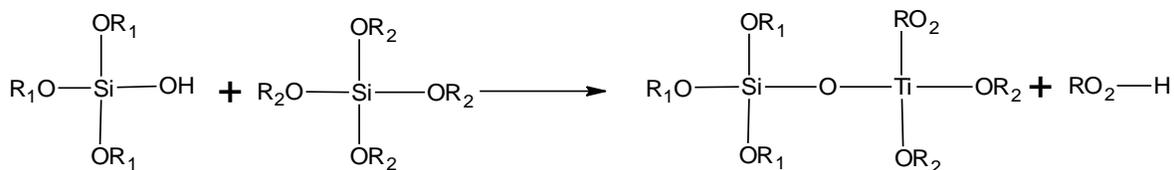
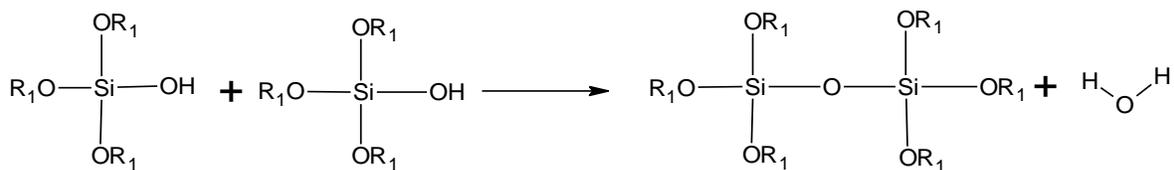
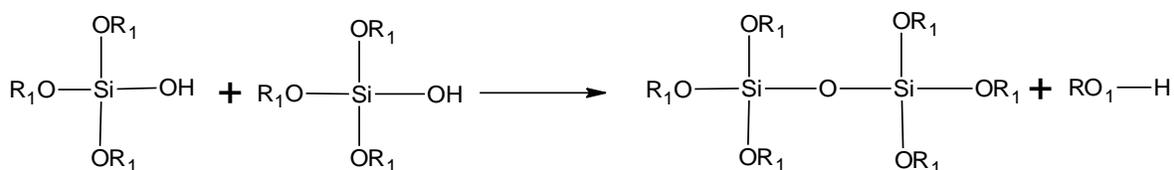


Anexo C: Mecanismos de reacción de los óxidos mixtos

Hidrólisis ácida



Condensación



R₁: grupo etoxi (CH₃CH₂-O⁻)

R₂ grupo butoxi (CH₃-CH₂-CH₂-CH-O⁻)





Anexo D: Cálculo de la presión en el reactor de acero ASI-316

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

$$PV = nRT \dots (1)$$

Donde

P: Presión (atm)

V: Volumen (L)

n: Número de moles (mol)

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

T: Temperatura (K)

A partir de la ecuación (1) se despeja la presión, obteniendo la ecuación (2):

$$P = \frac{nRT}{V} \dots (2)$$

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

Volumen del recipiente de AS 314

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

$$V_1 = \pi * (2\text{cm})^2 * 8.5 \text{ cm}$$

$$V_1 = 106.81 \text{ cm}^3$$

Volumen del recipiente de teflón

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

$$V_2 = \pi * (1.5\text{cm})^2 * 8.5 \text{ cm}$$

$$V_2 = 60.08 \text{ cm}^3$$

Volumen total ocupado

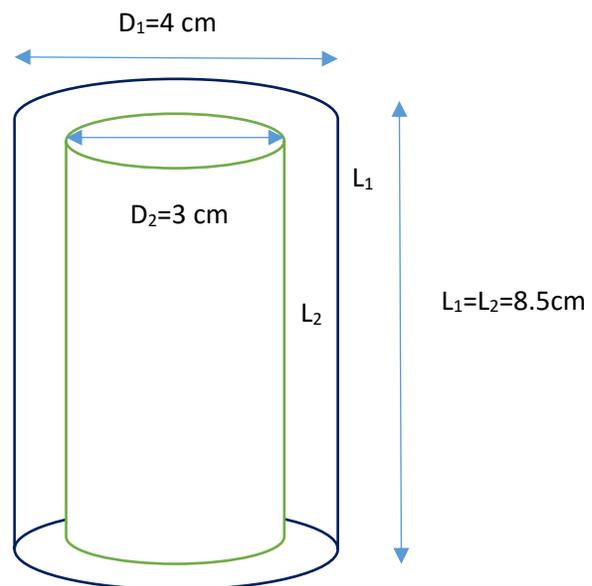


Figura 59. Esquema del recipiente de acero inoxidable ASI-316.





$$V_T = V_1 - V_2 = (106.81 - 60.08) \text{ cm}^3$$

$$V_T = 45.98 \text{ cm}^3 = 0.04598 \text{ L}$$

Para la síntesis de los materiales, se agregó en todos los casos 5 ml de agua desionizada y se tomó como referencia para el cálculo del número de moles, la ecuación de densidad que se muestran a continuación:

$$\rho = \frac{m}{v} \dots \dots \dots (1)$$

Despejando de la ecuación (1) la masa, se obtiene:

$$m = \rho_{H_2O} * v \dots \dots \dots (2)$$

Conociendo la densidad del agua, se obtiene la masa:

$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{g}{ml}$$

$$m = 1 \frac{g}{ml} * 5 \text{ ml} = 5g$$

Al obtener la masa, con la ecuación (3) se obtienes el número de moles:

$$n_{H_2O} = \frac{m}{PM} \dots \dots (3)$$

$$n_{H_2O} = \frac{5g}{18 \text{ g/gmol}} = 0.27 \text{ mol} \dots$$

El reactor fue sometido a una temperatura de 200 °C, entonces, usando la ecuación (3) y sustituyendo los cálculos de volumen y temperatura, la presión obtenida es la siguiente:

$$P = \frac{(0.27 \text{ mol}) \left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \right) (473 \text{ K})}{0.04598 \text{ L}}$$

$$P = 227.75 \text{ atm}$$





Anexo E: Cálculo del tamaño de cristal

El ancho angular de los picos de difracción y su intensidad son útiles para calcular el tamaño de cristal que depende de estos valores. Para su cálculo se usa la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

t: tamaño de de cristal (nm)

λ : longitud de onda de los rayos X (nm)

β : amplitud de la línea de difracción medido a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción considerado (rad)

θ : el ángulo de Bragg considerado (rad)

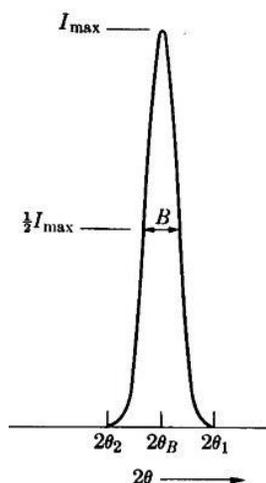


Figura 60. Representación gráfica de la ubicación de β en un pico de difracción.

El valor de β esta asociado al ángulo 2θ de mayor intensidad el valor encontrado en grados es transformado a radianes. Para el cálculo, se utilizó el pico difracción de mayor intensidad para obtener el valor de β .





Anexo F: Calculo de la energía de banda prohibida (Band gap)

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

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

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

Donde:

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

R_{∞} : Coeficiente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

S : coeficiente de dispersión.

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

ϵ : absortividad molar.

c : concentración del analito .

Por medio de esta técnica es posible determinar la energía de banda prohibida, siguiendo la propuesta por Tauc, Davis y Mott [33] :

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

Donde:

h : Constante de Plank

ν : Frecuencia de vibración

α : Coeficiente de absorción

A : Coeficiente proporcional.

E_g = Energía de banda prohibida (bandgap).





n: El valor del exponente n denota la naturaleza de la transición de la muestra (Para una transición directa de la muestra se utiliza el valor de $n = \frac{1}{2}$).

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

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

A partir de los datos obtenidos por la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa, se calcularon las bandas de energías prohibidas de los materiales sintetizados, $(Ti_x-Si_{1-x})O_2$ $x \leq 0.25$. Para el cálculo se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$E = h * \nu \dots (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots (2)$$

Donde:

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

v: es la frecuencia (1/s)

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

λ: longitud de onda nm

Un ejemplo del cálculo es él se presenta a continuación para el material $(Ti_x-Si_{1-x}) O_2$, $x=0.10$, figura 58, donde se utilizaron las ecuaciones (1) y (2) .

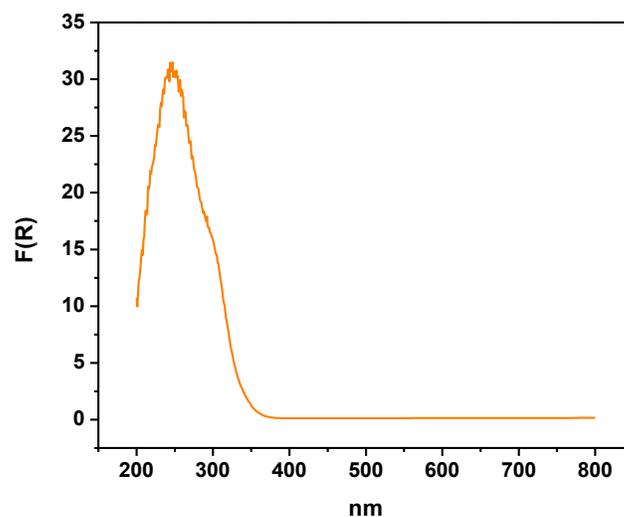


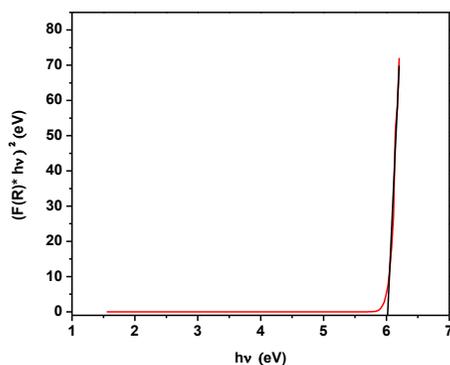
Figura 61. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa del material $(Ti_x-Si_{1-x}) O_2$, $x=0.10$



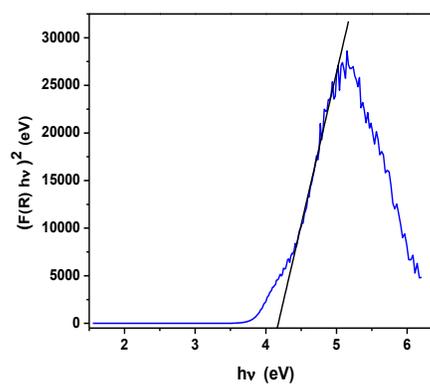


Se trazó una línea tangente en el espectro obtenido, tratando de abarcar la mayor cantidad de datos y se obtuvo la energía de banda prohibida, cuando la línea tangente se intersecta con el x.

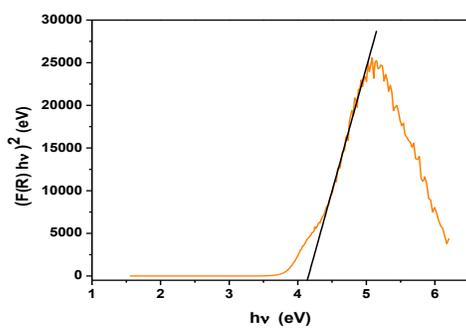
Este procedimiento se realizó en todos los materiales sintetizados, como lo muestra a continuación la figura 62.



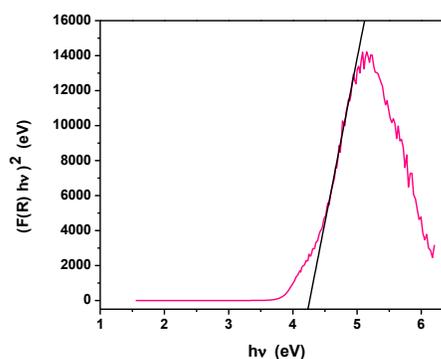
x=0.01



x=0.05



x=0.10



x=0.15



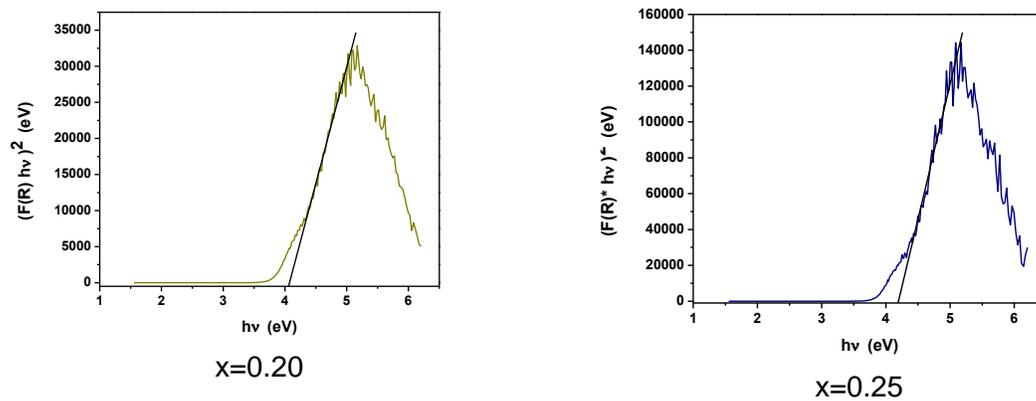


Figura 62. Bandas de energía prohibida (Bandgap) de los materiales sintetizados.





Anexo G: Termograma de TiO_2 de anatasa y rutilo

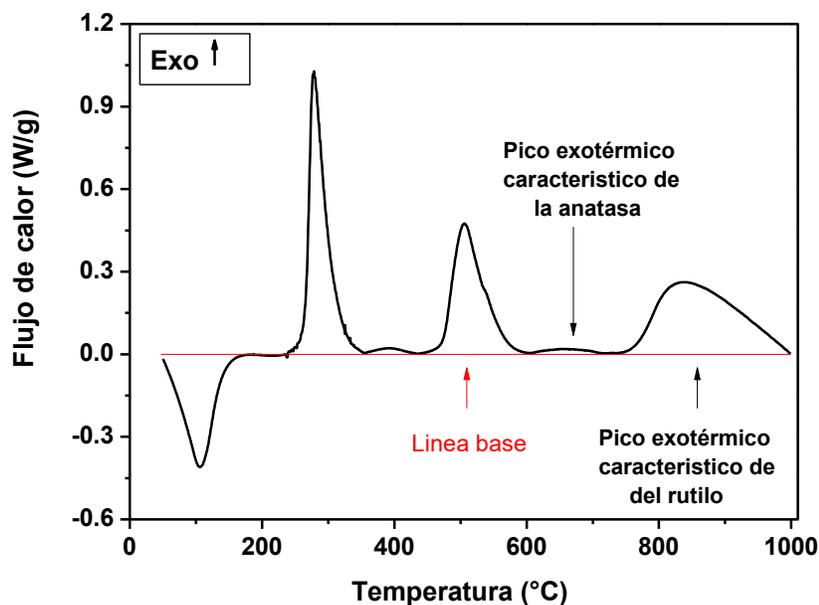


Figura 63. Termograma de TiO_2 sintetizado y calcinado, donde se muestran los picos exotérmicos característicos de la formación de anatasa y rutilo.

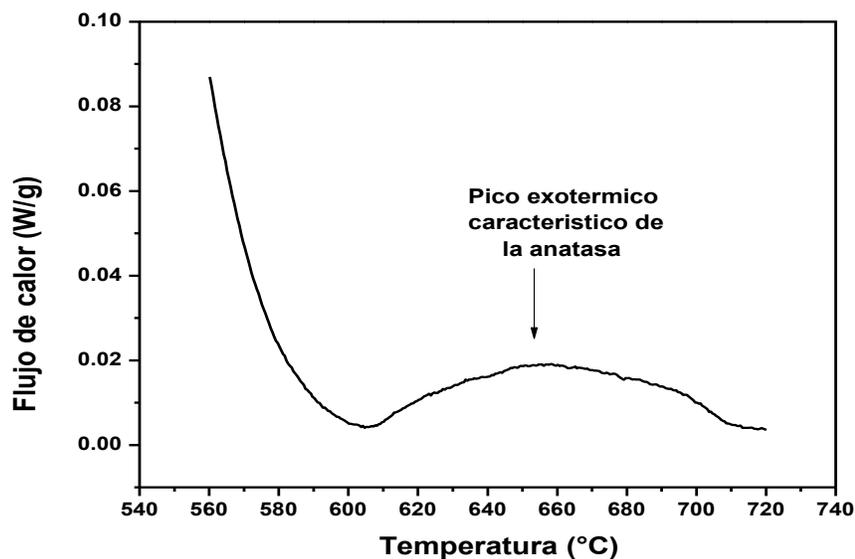


Figura 64. Ampliación en el intervalo de temperatura de la formación de anatasa.





Anexo H: Puntos de ebullición de disolventes

Tabla 14. Condiciones de inflamabilidad de los disolventes orgánicos utilizados.

Sustancias	Punto de ebullición (°C)	Punto de ignición (°C)	Punto de autoignición (°C)	Temperatura de autoignición
Etanol anhidro	79	17	363	793
Butanol	118	37	-	343
Butóxido de Ti	-	50	-	-
H ₂ O	93	-	-	-





Anexo I: Espectros infrarrojos de dos fases alotrópicas del TiO₂

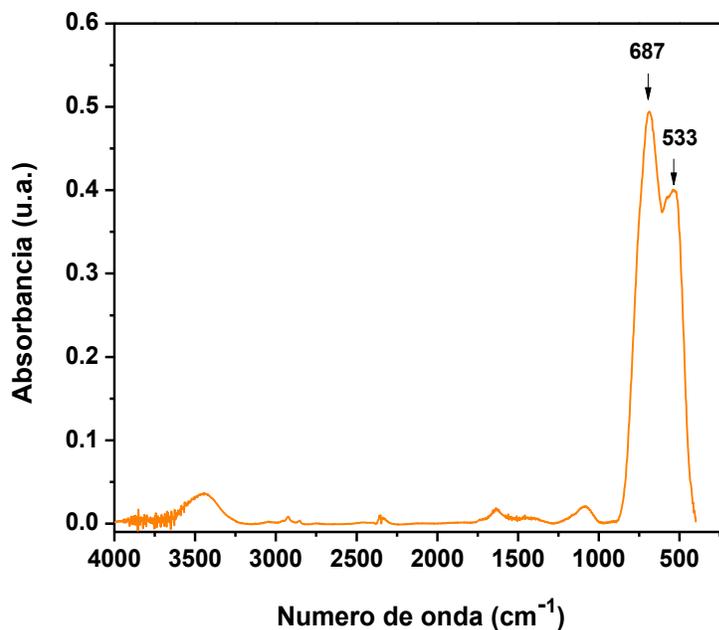


Figura 65. Espectro infrarrojo de anatasa.

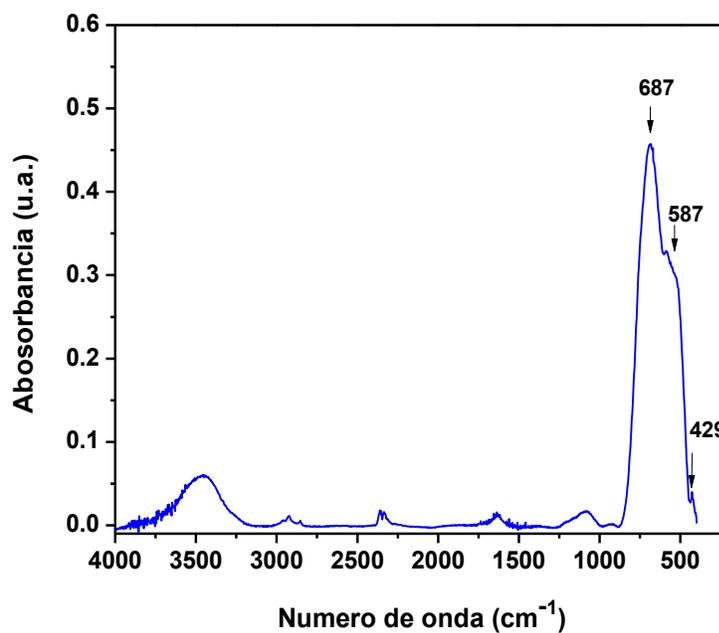


Figura 66. Espectro infrarrojo de rutilo.





Anexo J: Parámetros de red de las fases cristalinas de TiO_2

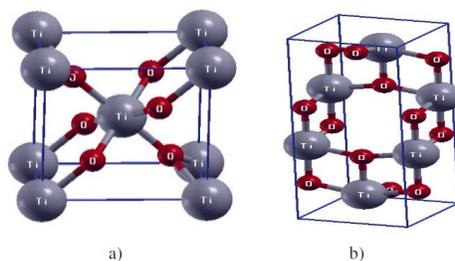


Figura 67. Celdas primitivas de (a) rutilo y (b) anatasa (celda tetragonal simple y tetragonal centrada en el cuerpo)

Tabla 15. Parámetros de red característicos de las fases alotrópicas anatasa y rutilo.

Fase cristalina	Geometría	a (Å)	c (Å)	c (Å)
Anatasa	Tetragonal	3.78520	3.78520	9.51390
Rutilo		4.59330	4.59330	2.95920

Tabla 16. Ángulos y planos de difracción representativos de la anatasa.

Ángulo	Planos
2θ	(h k l)
25.281	(1 0 1)
37.801	(0 0 4)
38.576	(1 1 2)
48.05	(2 0 0)
53.891	(1 0 5)
55.062	(2 1 1)

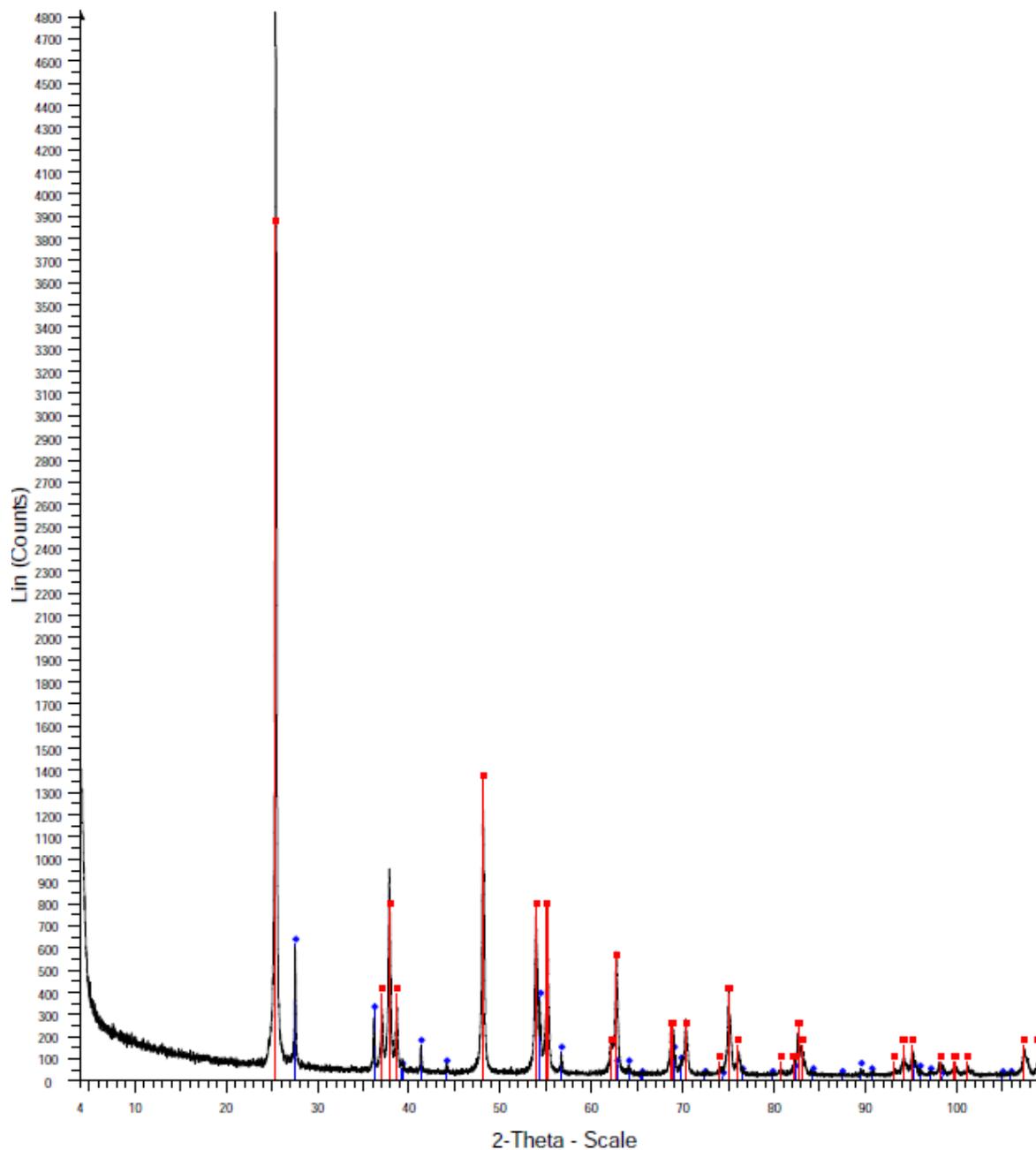
Tabla 17. Ángulos y planos de difracción representativos del rutilo.

Ángulo	Planos
2θ	(h k l)
27.447	(1 1 0)
36.086	(1 0 1)
39.188	(2 0 0)
41.226	(1 1 1)
44.052	(2 1 0)
54.323	(2 1 1)
56.642	(2 2 0)
62.742	(0 0 2)





Anexo K: Patrón de difracción de anatasa anatasa-600



anatasa-600 - File: anatasa-600.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 109.988 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 36. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started
Operations: Import

00-021-1276 (*) - Rutile, syn - TiO₂ - Y: 12.64 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

00-021-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂ - Y: 80.04 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 3.78520 - b 3.78520 - c 9.51390 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000





Anexo L: Propiedades críticas del dióxido de carbono (CO₂)

Tabla 18. Temperatura y presión crítica y punto de ebullición de CO₂.

Presión crítica (atm)	72.85
Temperatura crítica (°C)	31.04
Temperatura de ebullición (°C)	-78.44





Referencias y Bibliografía





7. Referencias y bibliografía

- [1] Esquivel, M. M. (2011). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos*. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba, Córdoba.
- [2] Carabajo, M. M. (2004). *Materiales porosos periódicos modelados con partículas poliméricas*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- [3] Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas y suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José, Costa Rica.
- [4] Pabón, G.E., Borja, O.M. S., Ordoñez, L. J. and Ramírez, V. A.. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos sílice-titanio por el método sol-gel y tratamiento hidrotermal. *EIA*, 10(19), pág.123-131.
- [5] Del Pino, P. A. (2003). *Coloración del titanio mediante tratamiento superficial de oxidación laser*, Universidad de Barcelona, Barcelona.
- [6] Fujishima, A. (2005). *Discovery and applications of photocatalysis. Creating a comfortable future by making use of light energy*. *Nanonet*, 44 (12), pp 82269-8285.
- [7] Brinker, C. J. and Scherer W. G. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Editorial: Academic Press, Inc, USA.
- [8] Uhlmann, D.R., Zelinski B. J.J., Wnek, G.E., Brinker C.J. and Clark D.E., D.R., Ulrich (1984). *Better Ceramics Through Chemistry*, New York, pp. 59.
- [9] Wood, E. A. (1968). *Cristales y luz. Introducción a la Cristalografía Óptica*, Editorial Reverte, México.
- [10] Garrido, H. A. (2010). *Síntesis de nanopartículas de BaTiO₃: Yb³⁺ por el método hidrotermal* (Tesis de Maestría), Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, pág. 20-25
- [11] Zarzycki J. (1997). *Past and Present of Sol-Gel Science and Technology*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1), pp. 17-22.
- [12] Milea, C.A., Bogatu C. and Duta A. (2011). *The influence of parameters silica sol-gel process* *Transilvania Engineering Science* 4 (53), pp 1





- [13] Boonstra, A.H. and Bernards, T.N.M. (2006). *The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two step SiO₂ sol-gel process*. *Non-Crystalline Solids*, (105), pp 207-213
- [14] Mackenzie, J.D. (1988). *Non-Cryst. Solids*, 100 162
- [15] Aelion R., Loebel A. and Eirich F. (1950) *J. Am. Chem. Soc.*, 71 5705-5712.
- [16] Byrappa K and Yoshimura, M. (2001). *Handbook of hydrothermal technology*. Noyes Publications, NJ, USA.
- [17] Yoshimura, M. S., Brown, H. P.W. and Constanz B. (1994). *CRC Press Inc Eds*.
- [18] Zanella, S. R. (2012). *Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando la forma y tamaño*. *Mundo Nano*, 5 (1), pág. 75.
- [19] Shao P.L., Mauritz K.A. and Moore RB (1995). *Chem Mater* 7:192
- [20] Dutoit D.C.M., Schneider M, Hutter R and Baiker A (1996). *J Catal* 161:651
- [21] Ren J., Li Z., Xing Y. and Xie K. (2008). *Silica-Titania mixed Oxides; Si-O-Ti Connectivity Coordination of Titanium, and Surface Acidic Properties*. *Catal Lett* 1
- [22] Martínez J.R., Ruiz F. J. A. (1999). *Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel*. *Revista Mexicana de Física*. 45 (5), pp. 472-479.
- [23] University of Colorado, Boulder (2002). *The Electromagnetic Spectrum*, Dept. of Chem. and Biochem. pp. 155-163.
- [24] Gutiérrez, C. V. y Otero, and M. J, *Espectroscopia Raman: Fundamento y aplicaciones*. Universidad de Edinburgo, Reino Unido. Recurso electrónico https://www.researchgate.net/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones (Revisado 20 de abril de 2016)
- [25] Pérez J. L., Murillo R. y Gomez R. ., *Espectroscopia infrarroja y Raman*, Facultad de Ciencias, UNAM, México. Recurso electrónico <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> (Revisado 18 de abril de 2016)





- [26] Universidad Nacional de San Luis, Adsorción en sólidos mesoporosos , Argentina. Recurso electrónico <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>. (Revisado 10 de mayo de 2016)
- [27] Wunderlich, B. (1990). *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego CA, pp. 10-20
- [28] Lopiz Y., J. C. (1986). *Análisis Térmico*, Editorial Pueblo, La Habana, pág. 27-43
- [29] Michigan State University, *Visible and Ultraviolet Spectroscopy*, US. Recurso electrónico <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>. (Revisado el 20 de mayo de 2016)
- [30] Raquel, P. (2008). *Eliminación Fotocalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ Soportados sobre sustratos transparentes en UV- A*, Universidad de Santiago de Compostela, Galicia. pág. 21.
- [31] Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*, Addison Wesley. Don, Ontario. Canada
- [32] Materiales porosos híbridos inorgánico-orgánicos. Recurso electrónico http://www.joseluismesarueda.com/pdf/master/TEMA_2.pdf (Revisado el 16 de junio de 2016)
- [33] Tauc, J. (1972). *Optical Properties of Solids*, North-Holland.

