

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIATURA.  
ESPECIALIDAD EN: QUÍMICA.**

TITULADA:

***SÍNTESIS SOL-GEL DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE  
TITANIO: CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES.***

PRESENTADA POR:  
AIDA FLOR TORRES REQUENA.

**LIMA-PERU  
2001**

## I. RESUMEN

El presente trabajo consta de la síntesis, y caracterización de partículas de dióxido titanio, para aplicaciones fotocatalíticas sobre contaminantes industriales en medio acuoso. Las partículas fueron sintetizadas mediante la técnica sol-gel y el contaminante textil utilizado es el Negro Hispamín.

Se han realizado pruebas de caracterización morfológica, estructural, y ópticas de las diferentes partículas sintetizadas, asimismo se estudió la eficiencia fotodegradante de las partículas con tratamiento térmico y con tratamiento hidrotérmico. Por rayos-X se observó la transición de fase anatasa-rutilo entre los 400 y 500°C, con presencia de la fase broquita a temperaturas inferiores a 500°C. La estabilidad de la fase rutilo se pone en evidencia a altas temperaturas, por la transformación completa de las fases anatasa y broquita a 600 y 900°C. Mediante espectroscopía infrarroja, determinamos cierto grado de hidratación para las partículas de fase anatasa con actividad fotodegradante y la eliminación completa de la hidratación a temperaturas elevadas.

El estudio de la eficiencia fotodegradante se realizó mediante la suspensión de las partículas, preparadas en el laboratorio, en una solución acuosa conteniendo un colorante orgánico azo (contaminante), usado en la industria textil, conocido comercialmente como "*Negro Hispamín CA.*"; ésta solución fue irradiada con luz ultravioleta por aproximadamente 90 minutos. Se encontró que las partículas de dióxido de titanio fase anatasa con tratamiento hidrotérmico, presentan una mayor actividad fotodegradante que las partículas de dióxido de titanio fase rutilo.

### III. PREFACIO

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Películas Delgadas, de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería en Lima-Perú. La caracterización mediante difracción de rayos X contó en sus inicios con el apoyo de Ms. Francisco Paraguay del Centro de investigación de Materiales Avanzados (CIMA) en Chihuahua-México, sin embargo gran parte de los resultados aquí mostrados fueron realizados en nuestro laboratorio por la Dra. Susana Petrick y Bach. José Aguilar. De igual modo las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía UV-Visible e Infrarroja fueron realizadas en el laboratorio de películas delgadas. El estudio morfológico mediante la técnica MEB fue realizado por el Bach. Clemente Luyo, los estudios estructurales mediante FTIR fueron realizadas por la autora con el apoyo del Dr. Abel Gutarra, la caracterización mediante la técnica UV/Visible fue realizado por la autora utilizando un monocromador.

Parte del trabajo realizado en esta tesis fue publicado en:

*“Actividad Fotodegradantes del Dióxido de Titanio sobre Colorantes Azoicos en Medio Acuoso”.*

A. Torres, J. Rodríguez, W. Estrada

-“Libro de resúmenes del XIII Simposio de Física”. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2000), 69.

-“Libro de resúmenes del XXIV Congreso Latinoamericano y XXI Congreso de Química”, (2000), NM-027.

Desde el punto de vista de la problemática ambiental de aguas contaminadas, las industrias son la fuente generadora más importantes; especialmente las industrias textiles con liberación de colorantes, al medio ambiente. En este sentido, el esfuerzo por tratar de preservar y recuperar una calidad de vida aceptable, promueve la búsqueda de nuevas tecnologías, y de ellas la fotocatalisis, basados en la irradiación ultravioleta sobre partículas de dióxido de titanio, en contacto con el contaminante, han cobrado gran importancia desde que se le reconoce como un proceso efectivo de remoción y destrucción de contaminantes incluyendo bacterias, virus etc. Entre los atributos del uso de dióxido de titanio, podemos mencionar:

- Su actividad fotodegradante sobre compuestos orgánicos, actuando como filtro purificador.
- Su poder oxidante (dirigido por el componente UV de la luz solar), usando solo el oxígeno del medio ambiente y condiciones de temperatura y presión atmosférica.
- Su bajo costo.
- Su carácter no tóxico y de baja solubilidad, lo hacen potencialmente útil para tratamientos de aguas contaminadas.

Características que han despertado el interés, y constituyen la motivación para la realización del presente trabajo.

## IV. OBJETIVOS

El presente trabajo de tesis, tiene como objetivos:

- Preparación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , por sol-gel a partir del isopropóxido de titanio.
- Caracterización morfológica mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB); estudio estructural del material por la técnica de espectroscopia infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX).
- Determinación de la actividad fotodegradante de las partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por sol-gel, mediante espectroscopía visible.

## V. ANTECEDENTES

El grupo de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, se integra teniendo como cimiento la investigación, realizando estudios en la fabricación y caracterización de materiales de diferentes óxidos de metales de transición, en forma de recubrimientos delgados, con aplicaciones en la línea de sensores [1,2] y materiales electrocrómicos [3,4]. Las expectativas medio ambientales creadas sobre el dióxido de titanio como material fotocatalítico en términos de su capacidad fotodegradante, marca el inicio en el desarrollo de una nueva línea de investigación; la fotocatalisis, que se viene aplicando en la degradación de efluentes industriales coloreados que drenan de industrias textiles y que representa una problemática ambiental [5,6].

En este trabajo se exploran las ventajas proporcionadas por la técnica sol-gel, en cuanto a pureza, y bajas temperaturas de preparación, en la síntesis de las partículas fotodegradante de dióxido de titanio.

# INDICE

- I. RESUMEN.
- II. AGRADECIMIENTOS.
- III. PREFACIO.
- IV. OBJETIVOS.
- V. ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 <i>Breve introducción a los semiconductores.</i>	3
1.2 <i>Dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>.</i>	9
1.3 <i>Fotocatálisis.</i>	12
1.3.1 <i>Mecanismos y consideraciones termodinámica de las partículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub>.</i>	13
1.4 <i>Proceso sol-gel.</i>	18
1.4.1 <i>Química de los precursores alcóxidos metálicos.</i>	19
1.4.2 <i>Mecanismos de hidrólisis y condensación</i>	20
1.4.3 <i>Rol del catalizador</i>	24
1.4.4 <i>Formación de partículas</i>	26
1.4.5 <i>Estabilidad del sol</i>	28
1.4.6 <i>Mecanismo de crecimiento de las partículas</i>	31
1.4.7 <i>Proceso de gelación.</i>	33
1.4.8 <i>Tratamiento hidrotérmico en las partículas</i>	34
1.4.9 <i>Efecto del tratamiento térmico</i>	36

<b>2</b>	<b>DESCRIPCION DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.</b>	<b>37</b>
2.1	<i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</i>	12
2.2	<i>Difracción de rayos-X (DRX).</i>	39
2.3	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).</i>	41
2.4	<i>Espectroscopía ultravioleta y visible (UV/VIS).</i>	43
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>45</b>
3.1	<i>Características fisicoquímicas de reactivos y productos químicos.</i>	45
3.2	<i>Preparación de las partículas de TiO<sub>2</sub></i>	46
3.3	<i>Determinación de la actividad fotodegradante.</i>	49
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES.</b>	<b>53</b>
4.1	<i>Espectroscopía infrarroja</i>	53
4.2	<i>Difracción de rayos-X.</i>	
4.2.1	<i>Partículas con tratamiento térmico.</i>	55
4.2.2	<i>Partículas con tratamiento hidrotérmico.</i>	57
4.3	<i>Microscopía electrónica de barrido.</i>	59
4.4	<i>Resultados de la actividad fotodegradante UV/TiO<sub>2</sub> sobre el colorante “Negro Hispamín”</i>	62
4.4.1	<i>Efecto del tratamiento térmico.</i>	66
4.4.2	<i>Efecto del tratamiento hidrotérmico.</i>	68
4.4.2.1	<i>Influencia de la concentración de las partículas de TiO<sub>2</sub> con tratamiento hidrotérmico.</i>	70
<b>5.</b>	<b>DISCUSIÓN</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>78</b>
<b>7.</b>	<b>SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>79</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>80</b>
<b>8.</b>	<b>APENDICE</b>	

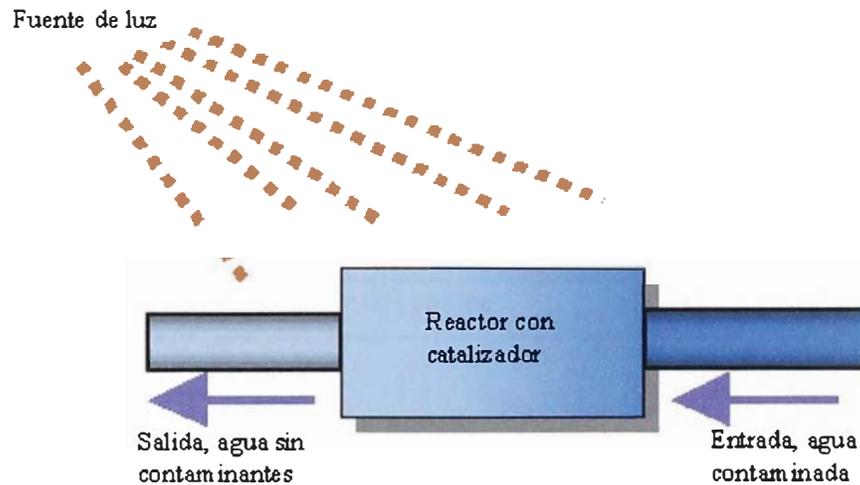
# 1. INTRODUCCIÓN

El uso creciente de los recursos naturales en la actividad humana, ha generado a su vez, un incremento de los productos de desecho. Estos contaminantes son generalmente compuestos orgánicos, orgánicos volátiles, colorantes, compuestos clorados, microorganismos, dioxinas, pesticidas, y metales pesados. En muchas instancias estos contaminantes no son biodegradables o tienen una degradación natural lenta, contaminando los recursos naturales con el sabido riesgo para la humanidad.

Una fuente importante de contaminantes en nuestro país, representan las industrias textiles, ya que descargan en sus efluentes compuestos azoicos, compuestos a los que se les atribuye propiedades cancerígenas principalmente por los compuestos aminos que se producen de su descomposición. En vista del peligro para la salud humana, se han establecido restricciones a los contaminantes muy estrictas, manifiestas con controles firmes sobre los límites de descarga; infortunadamente el alto costo que conlleva el seguimiento de estas regulaciones y el pobre control gubernamental, desalienta su uso masivo. En este sentido la búsqueda de nuevas tecnologías para el tratamiento de contaminantes es una actividad sumamente importante.

Se han establecido algunas técnicas de oxidación y reducción fotocatalíticas para la remoción de contaminantes químicos en cuerpos de agua y aire, mediante procesos heterogéneos basados en la fotocatálisis con partículas semiconductoras tales como el ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y TiO<sub>2</sub>, los que pueden incrementar el proceso de fotodegradación de los contaminantes cuando son fotosensibilizados. De todos ellos el TiO<sub>2</sub> es el más eficiente ya que sus niveles redox dan alta eficiencia en convertir la energía luminosa en reacciones de oxido-reducción en la interfase sólido-líquido.

Una representación conceptual del reactor se muestra en la fig. 1.1. El requerimiento para esta unidad operativa es el transporte del agua contaminada, fotones de una longitud de onda adecuada, y una superficie fotocatalítica.



**Figura 1.1** Los requerimientos para esta unidad operativa son el transporte del agua contaminada, fotones de una longitud de onda adecuada, y una superficie fotocatalítica.

Este nuevo alcance exhibe las siguientes características:

- El proceso involucra la destrucción química de contaminantes en fase líquida o en fase gaseosa.
- Con este proceso, la oxidación completa de algunos contaminantes pueden ser inducidos a temperatura ambiente.
- La energía solar puede ser utilizada para iniciar la fotocatalisis de un contaminante.

## 1.1 BREVE INTRODUCCIÓN A LOS SEMICONDUCTORES

Dependiendo de la naturaleza del enlace, se conocen tres categorías de materiales, que son mostrados en la tabla 1.1. Los semiconductores son importantes por sus características eléctricas, tienen valores intermedios de conductividad en comparación con los metales y los aislantes (cerámicos, vidrios y polímeros)[7].

**Tabla 1.1 Clasificación de materiales de acuerdo a la naturaleza del enlace.**

<b>Tipo de material</b>	<b>Carácter del enlace</b>	<b>Ejemplo</b>
Metal	Metálico	Fe, y aleaciones
Dielectricos	Iónico/covalente	Cerámica, vidrios y Polímeros
Semiconductores.	Covalente o covalente/ionico.	Silicio (Si), sulfuro de cadmio (CdS), TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZnO etc.

Así tenemos semiconductores intrínsecos en los que la cantidad de portadores positivos y negativos son iguales, y los semiconductores extrínsecos, que con una cantidad pequeña de cargas en exceso, positivas o negativas, definen un nuevo grupo de materiales semiconductores tipo *p* o tipo *n*, respectivamente.

El diagrama de bandas para el TiO<sub>2</sub> se muestra en la fig. 1.2, la banda *2p* del O está llena y la *3d(t<sub>2g</sub>)* está vacía. Los niveles de energía *3d* están deslocalizados [8], así la banda inferior *3d*, forma la banda de conducción y la banda *2p* del O, constituye la banda de valencia.

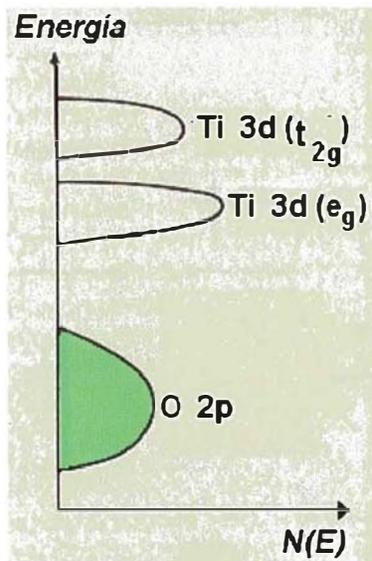
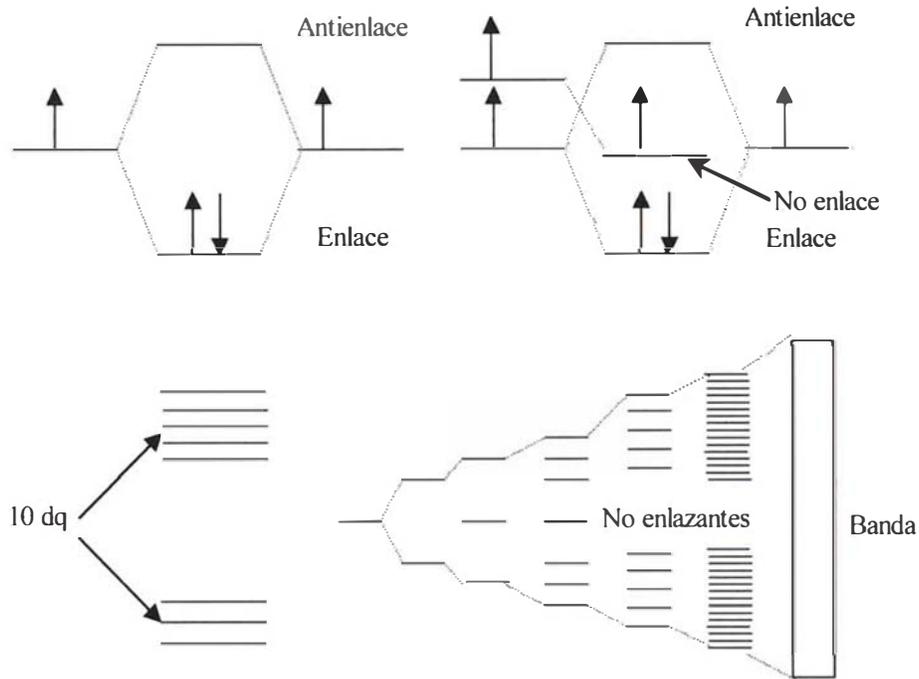


Figura 1.2. Bandas de energía del  $\text{TiO}_2$ [8].

La naturaleza de las bandas de valencia y de conducción, se pueden entender mejor considerando a los sólidos como una colección de átomos enlazados entre sí.

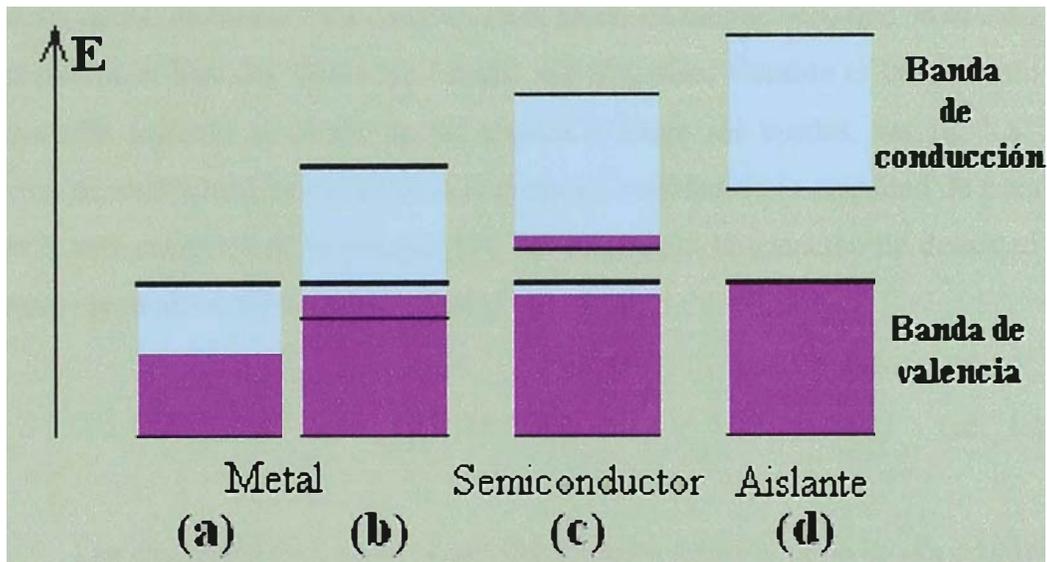
Aunque la teoría más utilizada para describir la manera en que los electrones unen a los átomos es la teoría de orbitales moleculares [8], estos orbitales moleculares se describen por la función de onda de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo resolver esta ecuación es complicado incluso para la molécula más sencilla. Una aproximación muy utilizada con moléculas pequeñas es que las funciones de onda de las moléculas pueden combinarse a partir de las funciones de onda atómicas, este enfoque de combinación de orbitales atómicos (CLOA), puede emplearse para sólidos. Así, la formación de orbitales enlazante y antienlazantes para una molécula diatómica se determinan fácilmente por dos niveles permitidos de energía, sin embargo el grado de separación entre estos dos disminuye a medida que las moléculas crecen (fig. 1.3), a medida que el número de átomos aumenta, también aumenta el número de niveles, formándose un número muy grande de niveles en un pequeño intervalo de energía o “band gap”, de acuerdo a la superposición de orbitales atómicos, esta separación se hace tan

podemos pensar en el conjunto de niveles como el intervalo continuo de energías.



**Figura 1.3 Energías de orbitales para una cadena de  $N$  átomos de hidrógeno a medida que  $N$  aumenta.**

Al intervalo continuo de energías permitidas, fig 1.3, se denominan *bandas de energía*, un cristal podría contener  $10^{20}$  átomos y el intervalo de energía podría ser de  $10^{-19}$  J, de modo que la separación entre los niveles sea de solo  $10^{-39}$  J, intervalo tan pequeño que lo definen como un intervalo continuo de energía que podríamos considerarlo como bandas. De acuerdo a la fig. 1.4, mientras los metales poseen orbitales desapareados o poseen bandas llenas que se solapan con la banda más próxima siguiente, tal que proporcionan electrones libres cuya movilidad determina la alta conductividad eléctrica propia de los metales, la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción no se realiza en los aislante debido a la gran separación de bandas. Esta separación sin embargo no evita la promoción de electrones por efectos externos como la temperatura o luz de adecuada energía en los semiconductores.



**Figura 1.4** La figura muestra el diagrama de bandas para a) un metal b) semiconductor c) semiconductor d) aislante o dieléctrico.

La preparación de partículas semiconductoras de  $\text{TiO}_2$ , del orden de los nanómetros, comúnmente llamados “Cluster” de semiconductores (conteniendo cientos y algunos miles de átomos); también conocidas como “Quantum Dots” o partículas cuantizadas; constituyen partículas con propiedades ópticas y eléctricas dependientes de su tamaño, tales efectos de cuantización empiezan a notarse para partículas nanométricas, menores que 50 nm, dependiendo del tipo de semiconductor[9].

Para un cristal semiconductor infinito; definimos dos bandas de energía conocidas como *Banda de Conducción* y *Banda de Valencia*. Ahora bien, para un cristal limitado, además de estas bandas, aparecen *Estados Superficiales* producto de la discontinuidad de la red cristalina y por procesos de absorción de especies (átomos y/o iones) [10], cuyos niveles de energía están ubicados en la banda prohibida, la cuál se define como el ancho de banda óptico,  $E_g$ .

Las bandas de un sólido son centradas alrededor de los niveles atómicos, con un ancho de banda relacionado con el grado de interacción, que en el caso de interacciones Van der Waals las bandas son angostas. Durante el crecimiento se desarrolla primero el centro de las bandas y luego los bordes, ver fig 1.5. La forma de media luna es atribuido a la proporcionalidad de la densidad de estados con la raíz cuadrada de la energía[11], ec. 1.1, según la ecuación de densidad de estados para un metal y semiconductor tipo “bulk”:

$$g_{(E)} \propto E^{1/2} \quad (\text{ec. 1.1.})$$

Las excitaciones ópticas varían fuertemente a través de la banda prohibida de energía y el transporte eléctrico depende fuertemente del tamaño del cristal, principalmente por la variación de la energía requerida para remover las cargas en el nanocrystal.

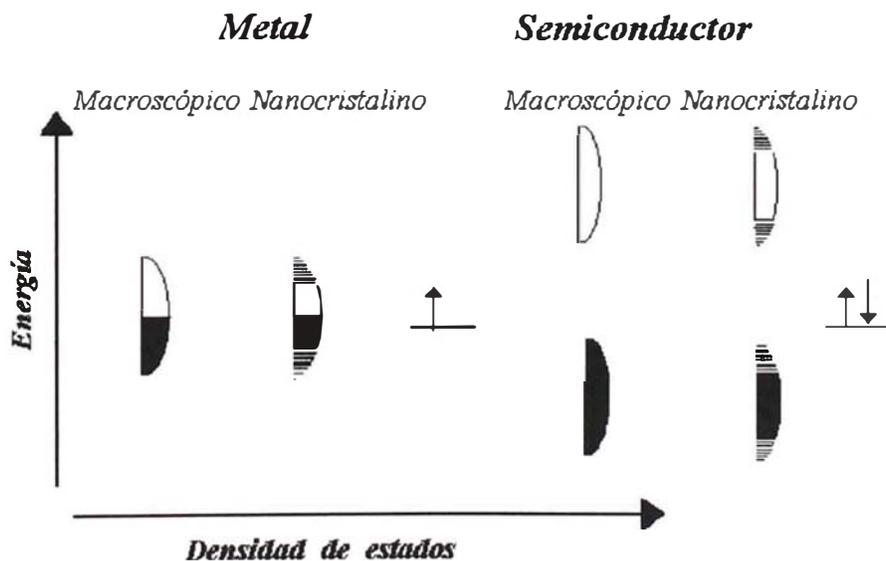


Figura 1.5. Ilustración esquemática de la densidad de estados en los clusters metálicos y semiconductores.

En conclusión la cuantización de partículas semiconductoras pueden tener efectos severos sobre la conducta fotocatalítica del semiconductor:

1. El tamaño del “gap” puede controlarse, controlando el tamaño de partícula, así por ejemplo, el “band gap” de CdS varía entre 4,5 y 2,5 eV cuando el tamaño varía del régimen molecular al de cristal macroscópico [12].
2. Mejora el potencial redox de los electrones y huecos que son fotogenerados. La cuantización incrementa el “band gap” del semiconductor, por lo tanto el electrón y los huecos tendrán un potencial redox mas negativos y mas positivos respectivamente[9].
3. Otro importante aspecto de la cuantización es el retardo de la desexcitabilidad de los electrones en comparación con los semiconductores tipo “bulk”[9]. Esto se debe a que la relajación, o pérdida de energía por transiciones escalonadas a través de una serie de pequeñas etapas, puede reducir la velocidad de desexcitación de los electrones y facilitar la transferencia de electrones fotogenerados hacia los aceptores redox en solución. Los efectos se muestran en la fig. 1.6.

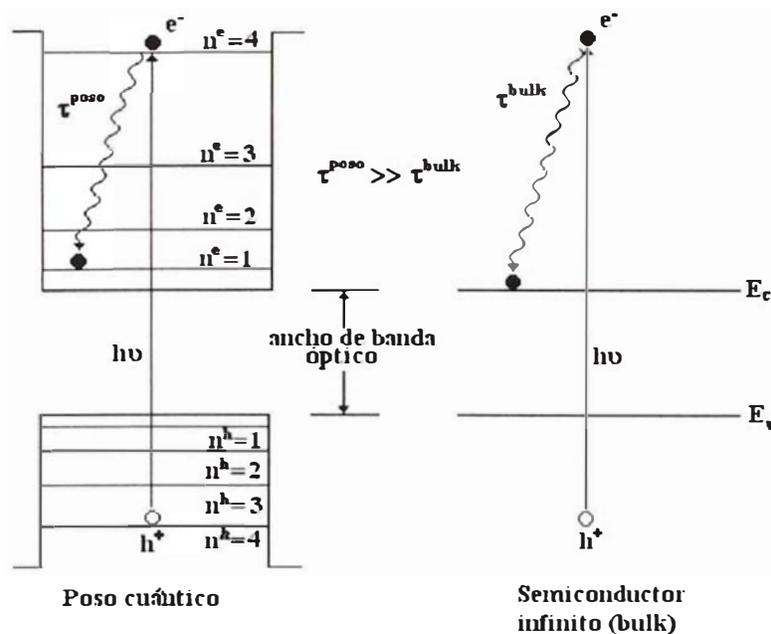


Figura 1.6 Tiempos de relajación cuántica [9].

## 1.2. DIÓXIDO DE TITANIO, $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio posee tres principales formas cristalinas polimórficas:

- Anatasa, simetría tetragonal.
- Rutilo, simetría tetragonal.
- Broquita, simetría ortorrómbica.

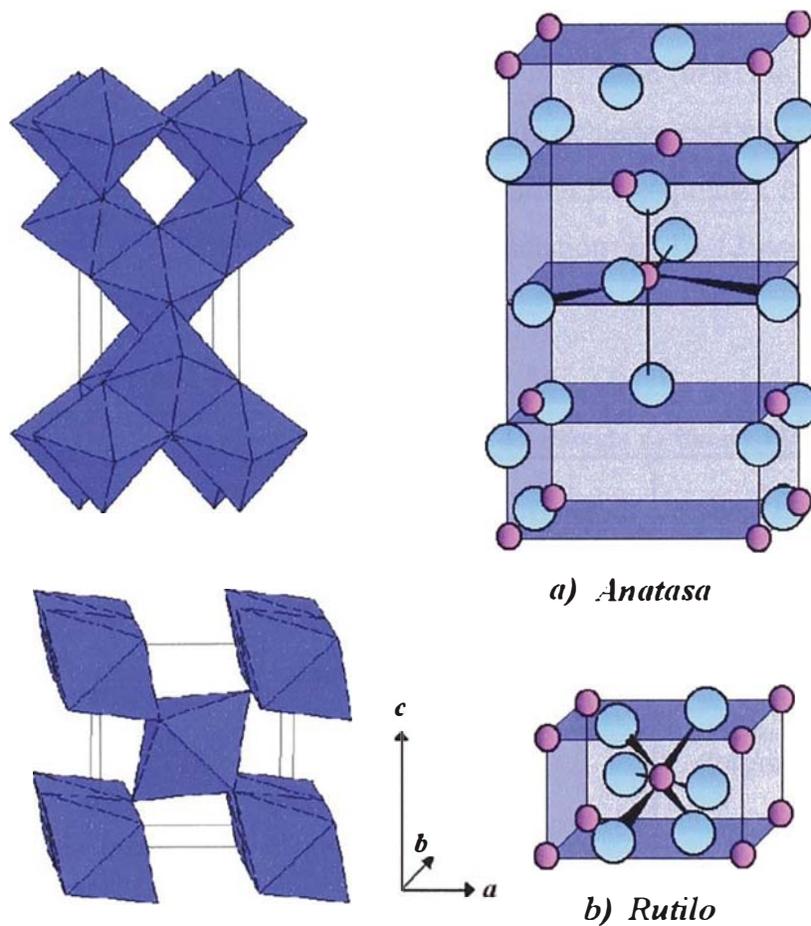


Figura 1.7 Celdas unitarias y ensamblaje octaédrico para dos diferentes fases anatasa y rutilo del dióxido de titanio. Los parámetros de celda son  $a=9.53\text{Å}$ ,  $b=5.36\text{Å}$ , y rutilo  $a=4.49\text{Å}$ ,  $b=2.89\text{Å}$  [13].

Solo la anatasa y el rutilo son relevantes en la fotocatalisis heterogénea, la anatasa es más estable alrededor de 8 a 12 KJ/mol [14], mientras que el rutilo es la forma más común del dióxido de titanio a mayores energías.

Como se muestra en la tabla 1.2 ambas fases anatasa y rutilo, cristalizan en forma tetragonal, las que se describen en forma de cadenas octaédricas de  $TiO_6$ ; las dos estructuras difieren por la distorsión del octaedro y el ensamblaje, resultando celdas unitarias significativamente diferentes con distintos comportamiento químicos y físicos. El número de coordinación de los octaedros vecinos en contacto con la estructura es menor en la anatasa ( $\nu=8$ ) que en el rutilo ( $\nu=10$ )(fig. 1.6); en la estructura de la anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (4 comparten los bordes y 4 comparten las esquinas), mientras que en la estructura del rutilo el número de coordinación es 10 (2 comparten los bordes y 8 comparten las esquinas)[15].

**Tabla 1.2 Parámetros cristalográficos de las fases del dióxido de titanio[15].**

ANATASA		BROQUITA	RUTILO
Tipo	Tetragonal	Ortorrombica	Tetragonal
Simetría	C5 $D_{4h}^{19}$ ( $I_4/amd$ )	C21 $D_{2h}$	C4 $D_{4h}^{14}$ ( $P4_2/mmm$ )
Parámetros de red (Å)	a= 5,36 c=9,53	a=9,166 b= 5,436 c= 5,135	a= 4,59 c=2,96
Molécula/celda	4	8	2
Dureza (Mohs)	5,5 - 6,0	5,5 - 6,0	7 - 7,5
Densidad $g/cm^3$	3,82 - 3,95	4,0	4,23

Las distancias interiónicas Ti-Ti son mayores en la anatasa (3.79 y 3.04 Å) que en rutilo(3.57 y 2.96Å)(fig. 1.8). Además los octaedros de la anatasa son distorsionados y de baja simetría, mientras que los octaedros del rutilo presentan una ligera distorsión ortorrómbica. La baja simetría de los sitios catiónicos del titanio, levantan degeneraciones y crean acoplamientos de bandas, resultando una banda angosta de conducción, además las grandes celdas unitarias de la anatasa (4TiO<sub>2</sub>/celda comparado a 2TiO<sub>2</sub>/celda en el rutilo) contribuyen a bandas estrechas que favorecen la localización. [15]

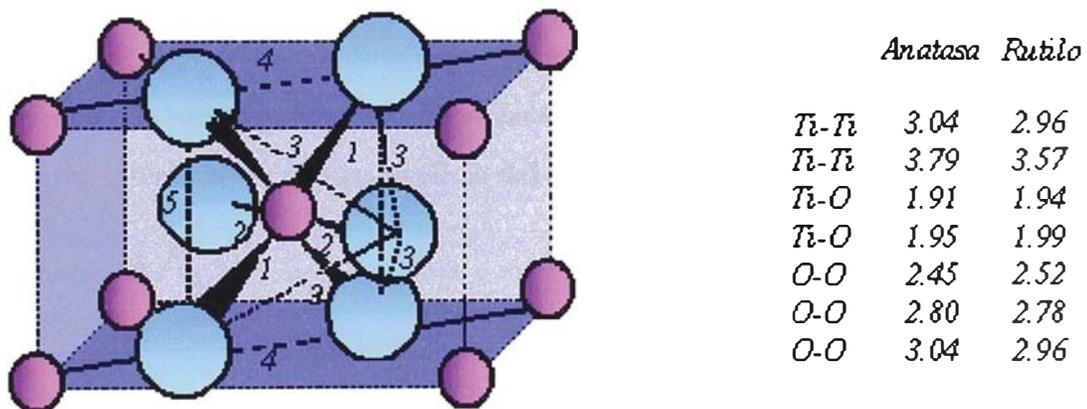


Figura 1.8 Distancias interiónicas en TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo, en Å.[15]

### 1.3. FOTOCÁTALISIS

Se conoce como fotocatalisis, al proceso por el cual la cinética de las reacciones químicas son incrementadas por acción de un semiconductor fotosensibilizado, que permanece químicamente inalterable durante el proceso. El análisis para explicar el comportamiento fotocatalítico, usando un modelo de bandas de energía, puede involucrar tres procesos de transición electrónica (ver fig. 1.9): (i) transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, así como las transiciones indirectas vía “bulk” o defectos superficiales. (ii) transición electrónica de o hacia los niveles superficiales de un adsorbato y (iii) transición electrónica de o hacia los niveles de energía en la banda prohibida (niveles donadores o aceptores) en el “bulk” del material, donde los huecos y electrones son capturados por diferentes especies[16,17]; siendo el primer proceso el que predomina en los fenómenos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$ . Las transiciones banda-banda, donde los huecos y electrones son fotoproducidos, son de gran interés cerca de la superficie del semiconductor.

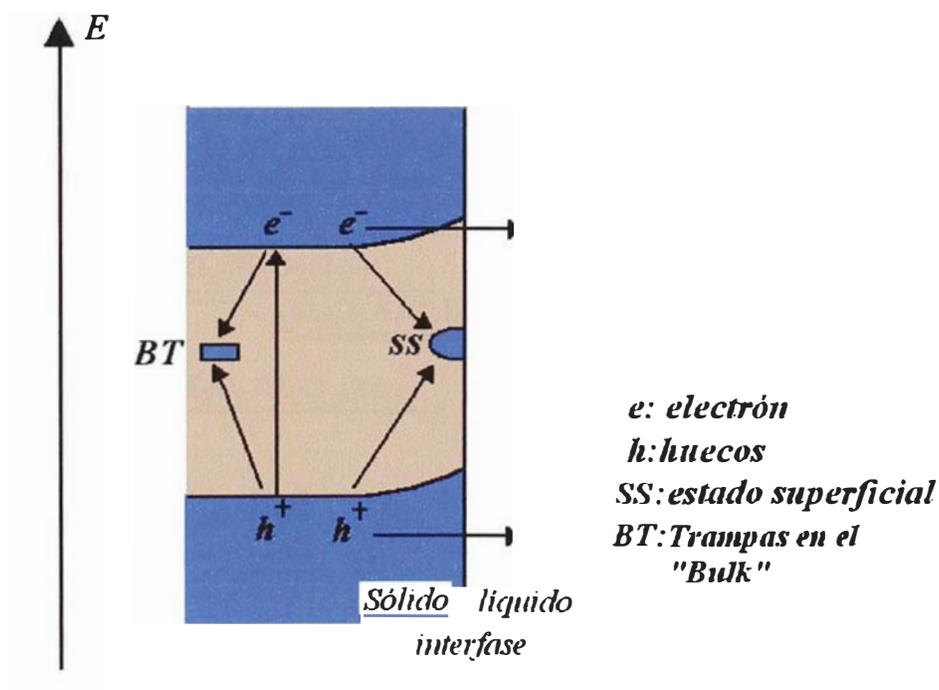


Figura 1.9 Esquema ilustrando la coordinación energética espacial en un semiconductor tipo n [17].

### 1.3.1 MECANISMOS Y CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS DE LAS PARTÍCULAS FOTOCATALÍTICAS DE TiO<sub>2</sub>.

Cuando un semiconductor absorbe un fotón, promueve la formación del par electrón-hueco. La información que identifica el potencial del semiconductor y el camino posible de reacción química se da en las consideraciones termodinámicas de los potenciales redox de medias reacciones y las propiedades ópticas del semiconductor.

El hueco y electrón resultante pueden servir como sitios oxidantes y reductores cada uno caracterizado por los potenciales en voltios, en la escala electroquímica, respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), definido como 0.0 V, ver fig. 1.10. El potencial de reducción del radical hidroxilo es el valor clave para predecir que semiconductor es efectivo en el proceso [18].

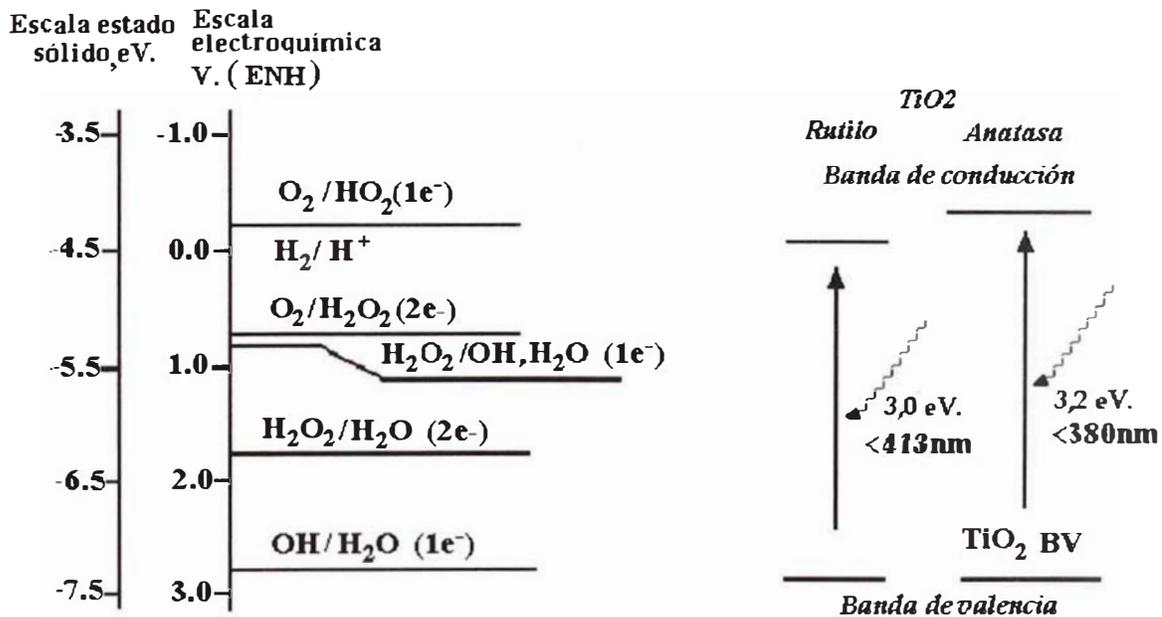


Figura 1.10 Banda prohibida del TiO<sub>2</sub> relativo a los potenciales de reducción respecto al electrodo normal de hidrógeno, a pH=0 [19]

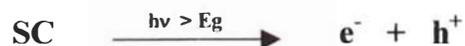
Definiendo como energía cero al potencial del electrón en el infinito; los electrones enlazados a átomos y moléculas tienen valores negativos de energía que se hacen positivos cuando el electrón requiere más energía. En esta nueva escala, fig. 1.10, el nivel de energía del potencial normal de hidrógeno es  $\sim 4,5$  eV en la escala del estado sólido respecto al vacío[20].

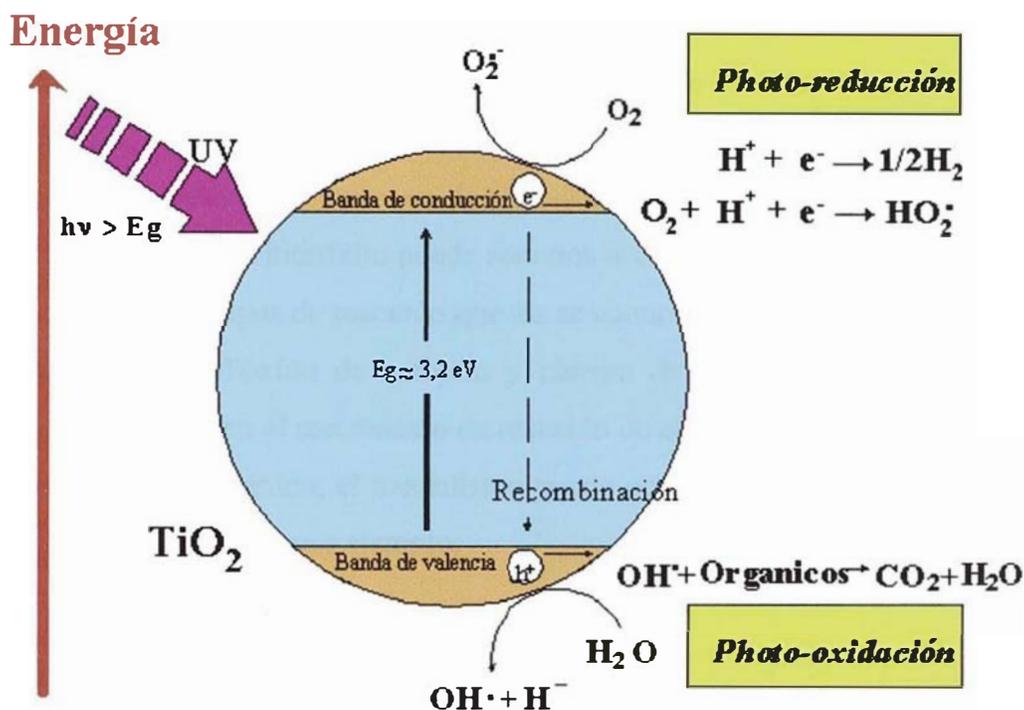
Para un sistema acuoso aeróbico; donde las especies existentes son  $H_2O$  y  $O_2$ , el semiconductor requerido es aquel que posee un “band gap” mínimo de 3 eV. Un semiconductor con un “band gap” pequeño de 2,2 eV que también produciría radicales hidróxilo requeriría un agente oxidante diferente tal como el peróxido de hidrógeno donde la banda de conducción podría ser más positiva al potencial requerido para reducir  $O_2$ . Los potenciales redox son fácilmente calculados de la Tabla 1.3

**Tabla 1.3. Potenciales de reducción estándar respecto al electrodo normal de hidrógeno.**

REACCION	$E^\circ, V.$
$OH\bullet + 1 e \longrightarrow H_2O$	+ 2.85.
$O_2 + 1e \longrightarrow HO_2\bullet$	- 0.13.
$H_2O_2 + 1e \longrightarrow OH\bullet + H_2O$	+ 0.71

El primer evento del proceso fotocatalítico implica la absorción de luz por un “cluster” semiconductor (SC), con una energía correspondiente al ancho de banda óptico de energía  $h\nu$  ( $E_g$ ), que promueve la formación del par *electrón-hueco*, sobre la superficie de las partículas de  $TiO_2$  (fig. 1.11).

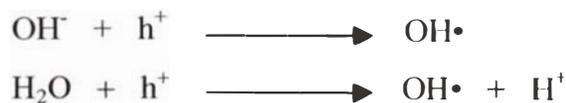




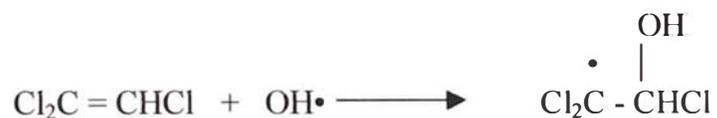
**Figura 1.11.** Comportamiento fotodegradante de las partículas de TiO<sub>2</sub>, por incidencia UV, frente a compuestos orgánicos en medio acuoso.

En la fig. 1.11. podemos apreciar la ilustración del comportamiento fotocatalítico de las partículas de TiO<sub>2</sub>; los eventos químicos que ocurren en la superficie del catalizador se pueden clasificar en cuatro categorías:

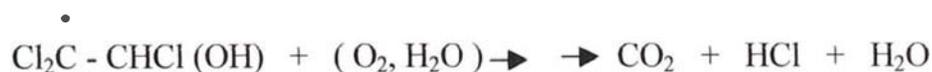
- El primero incluye las reacciones que convierten el par electrón-hueco para producir especies químicamente activas. Así los huecos fotogenerados oxidan al agua, o al ión hidróxilo adsorbidos en la superficie del fotocatalizador a radicales hidroxilo, (especies altamente reactivas) que pueden ser usadas para mineralizar o por lo menos degradar parcialmente los contaminantes, según:



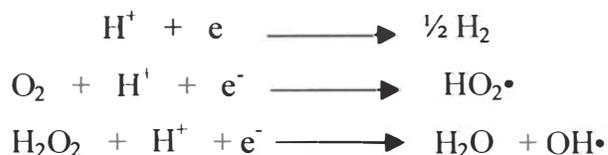
- La segunda categoría incluye las etapas de destrucción del contaminante. Paralelamente a esta reacción, es posible el ataque directo, del contaminante orgánico por el hueco foto-generado, este camino de reacción es particularmente importante en la fotocatalisis en fase gaseosa. Una vez formado el radical hidroxilo puede reaccionar con el contaminante orgánico y por sucesivas etapas de reacción que no se conocen con exactitud, convertirlo finalmente en dióxido de carbono y cloruro de hidrógeno. Aunque no se conocen muy bien el mecanismo de reacción de ataque del radical hidroxilo al contaminante orgánico, el mecanismo puede ocurrir a través de la formación del radical orgánico, por ejemplo:



Tricloro etileno (TCE):



- La tercera categoría incluye la remoción de los electrones, que presentes en la banda de conducción pueden ser removido por reacción con el ión hidrógeno, oxígeno o peróxido, según:



- La cuarta categoría involucra reacciones no productivas, o consumo de las especies reactivas que incluyen desde la recombinación misma de los radicales hidróxilo, para formar peróxido de hidrógeno; la reacción de este mismo radical con el radical peridróxil y el peróxido (formado in situ o adicionado como cualquier otro agente oxidante); el peróxido es un efectivo agente oxidante, y por tanto consume radicales hidróxilo lo cual sugiere que los diferentes niveles de concentración ya sea que incrementen o retarden la acción destructiva.



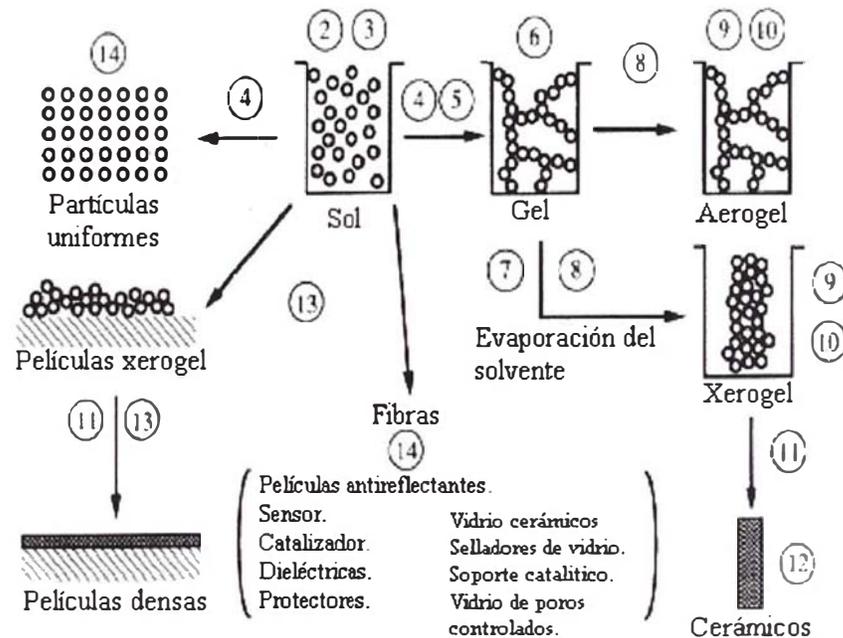
La pérdida de radicales hidroxilo, es posible observar cuando el agua es tratada con niveles significativos de dióxido de carbono en forma de carbonato o bicarbonato. Estas especies pueden reaccionar con  $\text{OH}\cdot$ , como se muestra:



El rol de la superficie del semiconductor es de gran interés pero aún no está bien definido, aunque se entiende que las reacciones de oxidación-reducción deben ocurrir en la interfase partícula / solución. Evidencias experimentales señalan el corto tiempo de vida del  $\text{OH}\cdot$  [18], para que este se difunda al seno de la solución, así el contaminante orgánico migraría a la superficie del catalizador; lo cual provocaría que la cinética dependa de la mezcla y el fenómeno de transporte.

## 1.4. PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel consiste básicamente en la preparación de un sol, la gelación y remoción del solvente. La aplicación de este proceso deriva de las varias formas especiales que se obtienen siguiendo cualquiera de las diferentes rutas de preparación de nuevos materiales, ver fig. 1.12, (Apéndice 1)[21].



**Figura 1.12. Representación esquemática de las rutas que se podría seguir dentro del proceso-sol.**

Entre las aplicaciones de esta técnica podemos mencionar por ejemplo la preparación de monolitos, fibras y películas; en especial en la preparación de partículas uniformes, aplicación que se aprovechará en la preparación de partículas fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$ . La utilización de los alcóxido como reactivo precursor para la preparación de las partículas; radica principalmente por su reactividad química en agua. A continuación conoceremos los mecanismos de reacción probables según la coordinación del metal alcóxido.

### 1.4.1 QUÍMICA DE LOS PRECURSORES ALCÓXIDOS METÁLICOS.

La química de los alcóxidos de los metales de transición se distingue de los silicatos por su gran reactividad química como resultado de la baja electronegatividad, la capacidad de exhibir diferentes números de coordinación, de modo que la expansión coordinativa ocurra espontáneamente cuando reacciona con el agua u otros reactantes nucleofílicos. Los alcóxidos metálicos de Ti y Zr, son ampliamente usados como precursores moleculares para vidrios y cerámicos. La gran reactividad de los alcóxidos se debe a la presencia de grupos OR, altamente electronegativos (donadores  $\pi$ -duros), que estabilizan al metal "M", en su más alto estado de oxidación y proporcionan un "M", susceptible al ataque nucleofílico. Entre los factores que favorecen la reactividad de los alcóxidos de metales de transición podemos mencionar:

- (1) La baja electronegatividad de los metales de transición, los hace más electrofílicos y así menos estables hacia la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas.
- (2) Los metales de transición con frecuencia exhiben diferentes coordinaciones estables, y cuando están coordinativamente insaturados, son capaces de expandir su número de coordinación vía olación, puentes alcóxi u otros mecanismos de adición nucleofílicas.

Así, la gran reactividad de los alcóxidos de metales de transición requieren que se proceda con estricto control del orden de las mezclas y condiciones de hidrólisis para preparar geles homogéneos antes que precipitados.

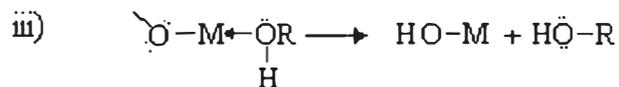
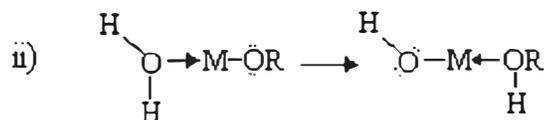
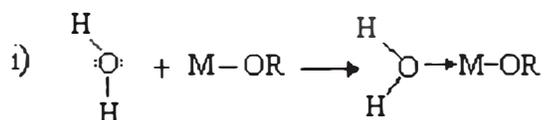
Las reacciones nucleofílicas de los alcóxidos metálicos de transición, se llevan a cabo con una cinética generalmente rápida, lo que dificulta el estudio detallado de las reacciones fundamentales de hidrólisis y condensación.

## 1.4.2 MECANISMOS DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

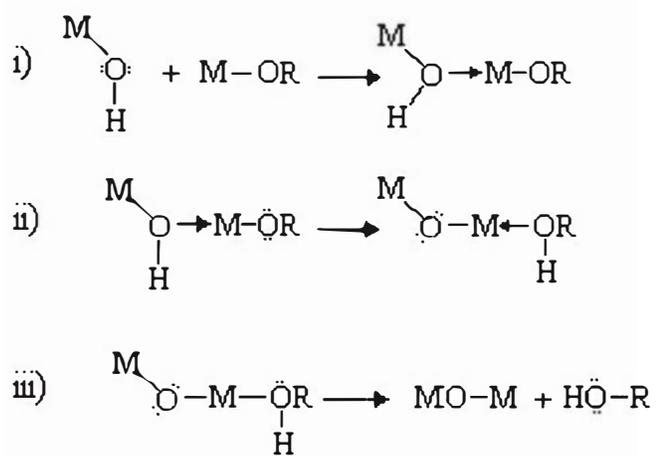
Los diferentes mecanismos de reacción, de los grupos alcóxidos, dependen del grado de insaturación coordinativa; estos pueden ser de sustitución nucleofílica o adición nucleofílica (expansión coordinativa), para metales saturados e insaturados respectivamente.

Para metales saturados coordinativamente en ausencia de un catalizador, ambas reacciones de hidrólisis y condensación se pueden llevar a cabo por mecanismos de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ), involucrando reacciones de adición nucleofílica ( $A_N$ ) seguido de la transferencia protónica de la molécula entrante a un alcóxido o ligando hidroxilo dentro del estado de transición y remoción de la especie protonada ya sea alcohol (*alcoxolación*) o agua (*oxolación*), mecanismos que a continuación se muestra:

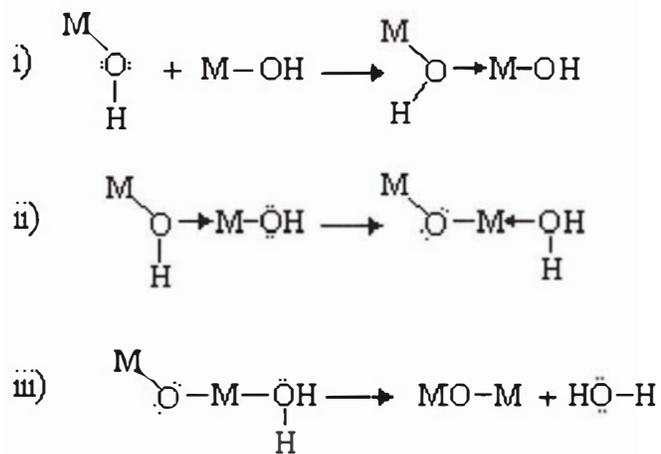
### *HIDRÓLISIS*



## ALCOXOLACIÓN



## OXOLACIÓN



Es característico que los compuestos de titanio (IV) den por hidrólisis compuestos con enlaces Ti-O, en muchos de los cuales la coordinación es octaédrica, ver tabla 1.4

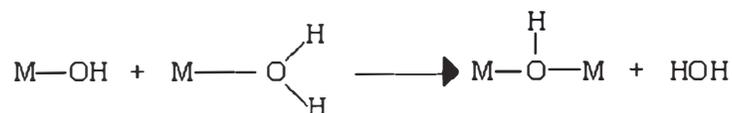
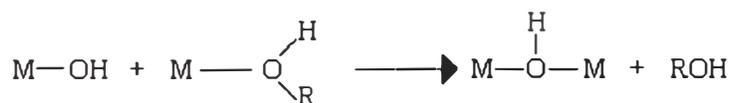
**Tabla 1.4. La estequiometría de los compuestos de titanio[22].**

Estados de Oxidación	No. de Coordinación	Ejemplo.
Ti(IV),d <sup>0</sup>	4 <sup>a</sup> Complejo π.	(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>
	pirámide cuadrada distorsionada.	K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO(acac) <sub>2</sub>
	6 <sup>a</sup> Octaédrica.	TiF <sub>6</sub> <sup>-2</sup> , [Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]TiO <sub>2</sub>

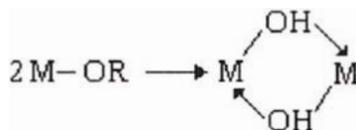
a: estados más comunes.

Para metales de coordinación insaturada las reacciones de condensación pueden ocurrir por un mecanismo de expansión coordinativa, **olación**. Desde que N>Z, la expansión coordinativa ocurre en forma espontánea con reactivos nucleofílicos, mediante cinéticas rápidas de hidrólisis y condensación. La cinética es gobernada por la expansión de coordinación insaturada del metal N-Z y mayor acidez del protón, reducen la barrera de activación.

Así, cuando N-Z>0, la condensación puede ocurrir por olación:



Formación de puentes hidróxilo, un mecanismo asociativo por olación para los metales de transición.



El producto condensado dependerá de la contribución de cada una de los cuatro mecanismos mostrados: hidrólisis, oxolación, alcoxlación, y olación, y las contribuciones serán definidas por los parámetros tales como la naturaleza del átomo metálico, los grupos alquílicos, así como también los parámetros externos como  $r$  (razón agua/metal en el alcóxido), la elección de un catalizador, concentración, solvente y temperatura.

Un ejemplo de la influencia del átomo metálico por grupos alquílicos del mismo tipo, son mostrados según el modelo de carga parcial,  $\delta$  (M), ver tabla 1.5.

**Tabla 1.5 Valores de carga parcial  $\delta$  (M), calculados de acuerdo al modelo de carga parcial.**

Alcoxido	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Ta(OEt) <sub>5</sub>	VO(OEt) <sub>3</sub>	W(OEt) <sub>6</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta$ (M)	0.65	0.63	0.53	0.49	0.46	0.43	0.32

Valores que explican porque las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición son mucho más rápidos que el Si(OR)<sub>4</sub>, cuya constante de hidrólisis es  $K_h = 10^{-4}$  a  $10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  a pH=3 que extrapolado a pH=7  $K_h = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , comparado a la constante mínima de  $K_h = 10^{-3}$  a pH=7, para el Ti(OR)<sub>4</sub>.

Así, la termodinámica de *hidrólisis*, *alcoxolación*, y *oxolación* son gobernados por la fuerza de la molécula entrante, la electrofilicidad del metal, la carga parcial ( $\delta$ ), y la estabilidad del grupo saliente. Reacciones que son favorecidas cuando:

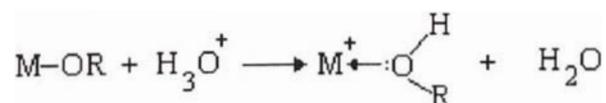
$$\delta(O) \ll 0, \delta(M) \gg 0, \text{ y } \delta(H_2O) \text{ o } \delta(ROH) > 0$$

No obstante la termodinámica de la *olación* depende de la fuerza de la molécula entrante y la electrofilicidad del metal. La cinética de las reacciones del tipo *olación* son sistemáticamente rápidas porque  $(N-Z) > 0$  y porque la transferencia del protón no ocurre en el estado de transición.

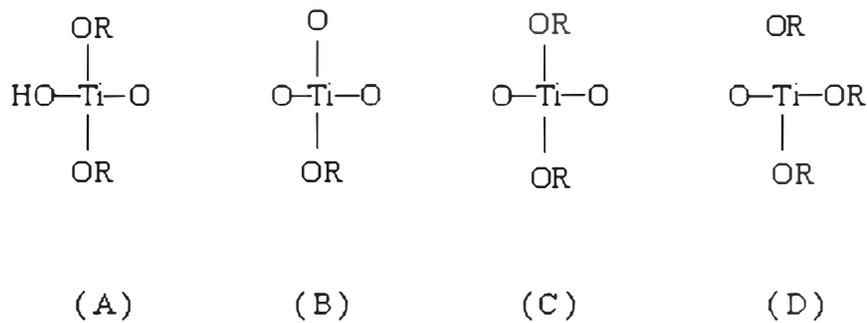
Teniendo en cuenta la estabilidad de los puentes alcoxí a la hidrólisis que a las moléculas del solvente, la elección de un solvente prótico polar (como el agua), favorecerá un mecanismo de reacción de hidrólisis rápida así como la formación de un producto altamente condensado como el  $TiO_2$ . La hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición son enteramente accesibles y los precipitados óxidos hidratados ocurren rápidamente cuando  $r \gg 2$ .

### 1.4.3 ROL DEL CATALIZADOR:

Los catalizadores ácidos pueden influenciar las velocidades de hidrólisis y de condensación, además puede influenciar la estructura del producto de condensación, mediante la protonación los grupos alcóxidos negativamente cargados, y la eliminación de la transferencia de protón dentro del estado de transición, incrementando así la cinética de reacción.



La hidrólisis se completa cuando suficiente cantidad de agua se adiciona. La facilidad relativa de protonación de los diferentes grupos alcóidos puede influenciar la condensación como se demuestra en el ejemplo:



La carga parcial ( $\delta_{(\text{OR})}$ ) para A-D calculados del modelo de carga parcial son listado en la Tabla 1.6 la facilidad de protonación decrementa como:  $D \gg A > C \gg B$ , mediante el cual, el poder dador de electrones del ligando decrementa como alcóxi, hidroxilo, oxo. El orden de la reactividad hacia el ataque nucleofílico decrementaría como  $B \gg C \approx A > D$ . Por lo tanto las reacciones de condensación catalizadas con ácidos son dirigidas preferentemente hasta el final mas que las reacciones con medias cadenas proporcionando polímeros mas extendidos y menos ramificados; los resultados son consistentes con los valores bajos de  $r$  y resultan con frecuencia un gel monolítico o un sol.

**Tabla 1.6. Distribución de Carga de Acuerdo al Modelo de Carga Parcial en el Titanio Oxo-Polimérico.**

Sitio	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0.01	+0.70
B	+0.22	+0.76
C	+0.04	+0.71
D	-0.08	+0.68

#### 1.4.4 FORMACIÓN DE PARTÍCULAS .

La formación de partículas está muy familiarizada a los sistemas inorgánicos cuyas características de crecimiento involucran:

- (a) Generación del soluto en el medio,
- (b) Crecimiento por agregación lenta, para formar un núcleo estable y cristales primarios.
- (c) Agregación secundaria de cristales primarios, incluyendo una gran variedad de óxidos metálicos polivalentes, incluyendo  $\text{TiO}_2$ .

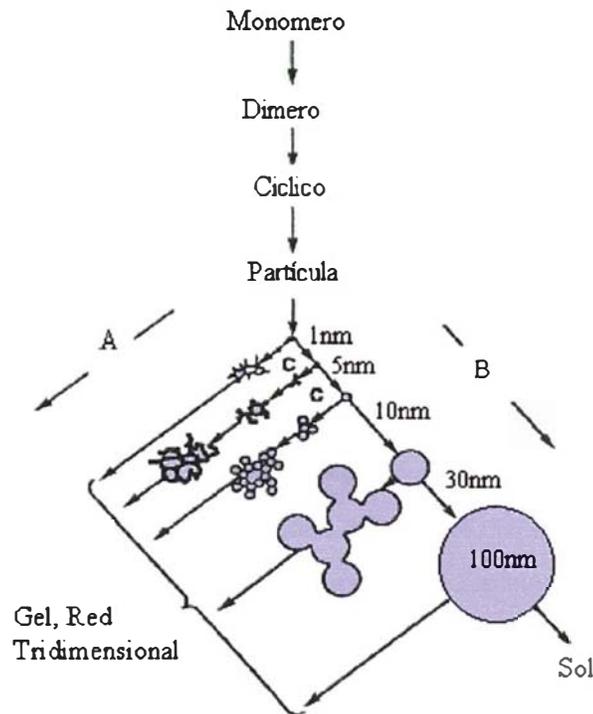
La química de los alcóxidos depende fuertemente del carácter electropositivo del metal y de la coordinación; así por ejemplo el silicio presenta un bajo carácter electropositivo es decir, es poco susceptible al ataque nucleofílico y ya que  $N=Z$ , no presenta una expansión espontánea en la coordinación; la cinética de la hidrólisis y condensación es bastante lenta, para este sistema se propone tres procesos [20], como son:

- (a) Polimerización de monómeros para formar partículas.
- (b) Crecimiento de las partículas,
- (c) Enlazamiento de las partículas en cadenas, luego en redes extendiéndose a través del medio líquido, hasta la formación del gel.

La suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña (~1-1000 nm) donde las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como las fuerzas de Van der Waals y cargas superficiales son llamadas coloides.

La inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña que exhibe movimiento Browniano (o difusión Browniano). Los coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas.

Un sol de óxidos hidratados, constituye una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, y puede seguir una variedad de caminos, este puede condensarse en partículas que permanecen establemente suspendidas, o agregarse en un gel de partículas, o crecer tanto que pierdan la estabilidad de suspensión, fig. 1.13. Los factores que contribuyen la desestabilización de las partículas en suspensión, son explicados a continuación.



**Figura 1.13** Procesos de polimerización y evolución de una partícula de óxido hidratado a través de varios caminos.(B) Crecimiento de partícula en tamaño con disminución en el número de especies (A) Agregados de partículas tridimensional para la formación de gel[21].

Frecuentemente se define un sistema polimérico como aquel exento de partículas densas coloidales mayores a 1nm[21].

### 1.4.5. ESTABILIDAD DEL SOL

Desde que los electrones que rodean al núcleo no constituyen un apantallamiento electrostático uniforme, los átomos presentan una fluctuante polarización, este efecto crea una atracción entre átomos, conocido como fuerzas atractivas de Van der Walls, fuerzas intermoleculares aditivas que cobran vital importancia para partículas de dimensiones coloidales, causantes de la floculación de los coloides. La estabilización de los coloides por la suma de fuerzas atractivas y repulsivas creadas por las cargas adsorbidas sobre la superficie son desarrolladas por la teoría de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, y Overbeek)[21]. Las fuerzas repulsivas dependen de dos tipos de iones que hacen la doble capa; los iones que controlan la carga de la superficie y los iones que se encuentran en la vecindad de la partícula apantallandola. La desviación del pH y punto de zero de carga seis (según tablas), define partículas con carga, sobre la superficie:



Los cuales establecen la carga de la partícula por protonación o desprotonación de los enlaces M-OH en la superficie de la partícula. Determinando partículas hidrofílicas con adsorción de moléculas de agua mediante enlaces tipo Van der Walls en la superficie. De acuerdo a la teoría de la doble capa las fuerzas repulsivas son proporcionales a la concentración de iones de carga contraria presentes en el seno de la solución, concentración que determina la pendiente de la curva, según la ecuación:

$$F_R = \frac{dV_R}{dh} \propto ke^{-k(h-H)} \quad (\text{ec. 1.2})$$

H= Distancia del plano de Helmholtz.

h= distancia de la partícula

1/k= longitud de apantallamiento de Debye-Hückel.

Donde: 
$$k = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R T}} \quad (\text{ec.1.3})$$

F: Constante de Faraday.  
 c: concentración del contraión  
 z: valencia del contraión  
 $\epsilon$ : constante dieléctrica del solvente.  
 $\epsilon_0$ : permitividad del vacío del solvente.

Podemos ver en la fig.1.14, que las bajas concentraciones de este determinan pendientes pequeñas en la interfase sólido líquido; por lo tanto las fuerzas repulsivas serán pequeñas.

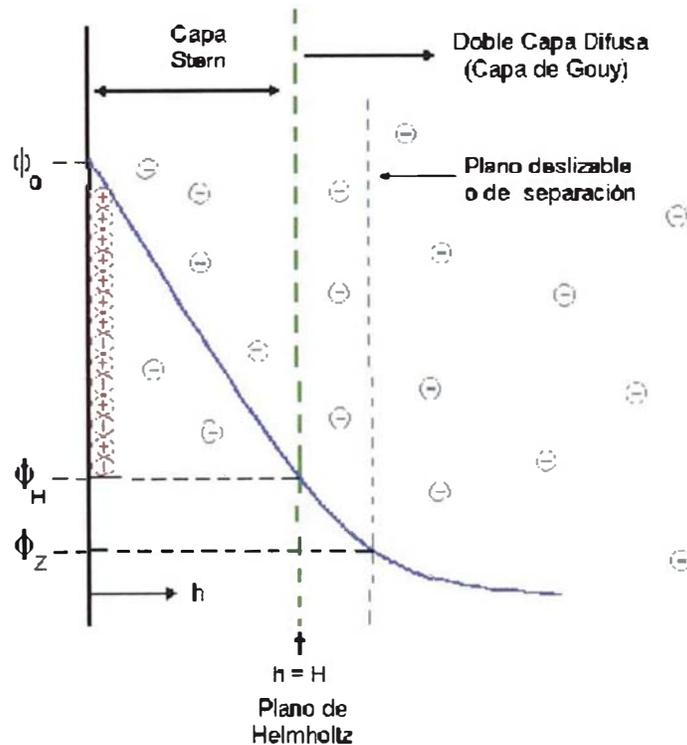


Figura 1.14 Esquema de la Capa de Gouy y Stern. La carga superficial sobre la partícula se asume positiva[21].

El efecto neto de las fuerzas atractivas y repulsivas según la teoría de DLVO son determinadas de acuerdo a la fig. 1.15, donde se observa que el acercamiento de partículas con cargas polarizadas opuestas, alcanzan un pozo mínimo de potencial de estabilización, debido a la disminución de las fuerzas atractivas de Van der Waals, las mínimas fuerzas de repulsión determinadas por la pendiente de repulsión logran sobrepasar la barrera de potencial a distancias inter-partículas, bastantes cercanas estabilizándose con energías de potencial bastante bajas, y manifiestas por la agregación partícula-partícula, finalmente.

La coagulación resulta de la reducción de la doble capa por decremento del potencial superficial (cambio de pH) o por incremento de la concentración de los contraiones que hacen colapsar las fuerzas repulsivas.

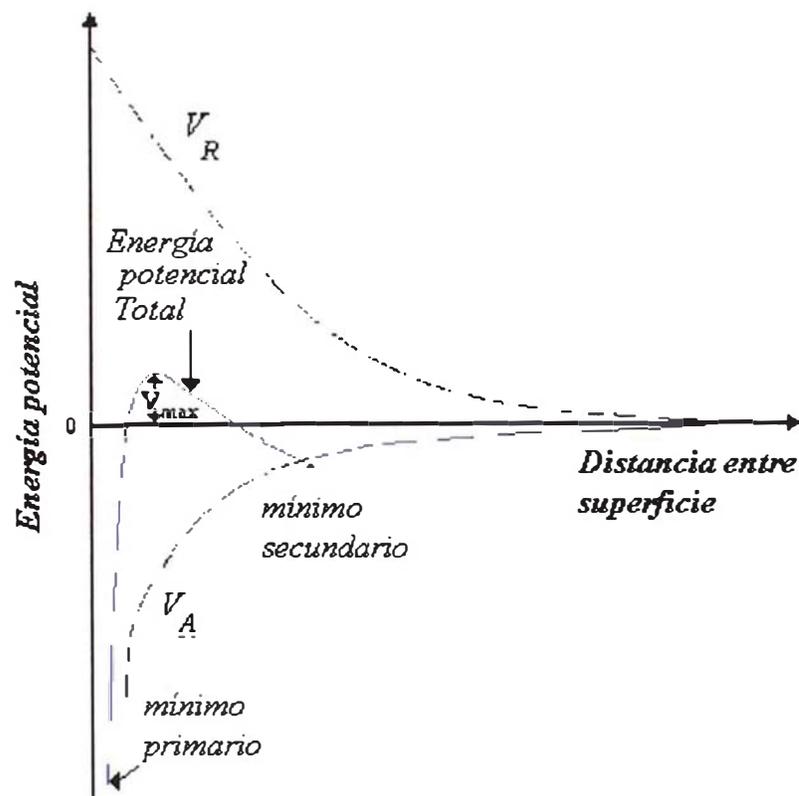


Figura 1.15 Esquema del Potencial DLVO:  $V_A$ = fuerzas atractivas de Van der Waals y  $V_R$ =Fuerzas electrostáticas repulsivas.

## 1.4.6 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS

En soluciones diluidas, la disminución de las fuerzas repulsivas de la doble capa, dirige a crecimiento de agregados fractales, crecimiento por procesos de agregación al azar con formación estructural de baja densidad y mayor densidad de área superficial. De acuerdo a la teoría de Lamer y Dinegar, el crecimiento de partículas se forma básicamente en tres etapas:

i) *Supersaturación*, de la solución con formación rápida de núcleos.

ii) *Precipitación*, lograda hasta alcanzar el producto de solubilidad (KPS), del material con la manifiesta disminución de la concentración, y formación improbable de núcleos.

iii) *Crecimiento* de los núcleos formados hasta que la concentración es reducida hasta alcanzar la solubilidad de equilibrio ( $C_s$ ), fig. 1.16. La formación de núcleos simultáneos al proceso de crecimiento originaran partículas de un rango de tamaño. Una vez nucleado la velocidad de crecimiento dependerá de la velocidad de difusión entre partículas o velocidad de condensación entre partículas y soluto.

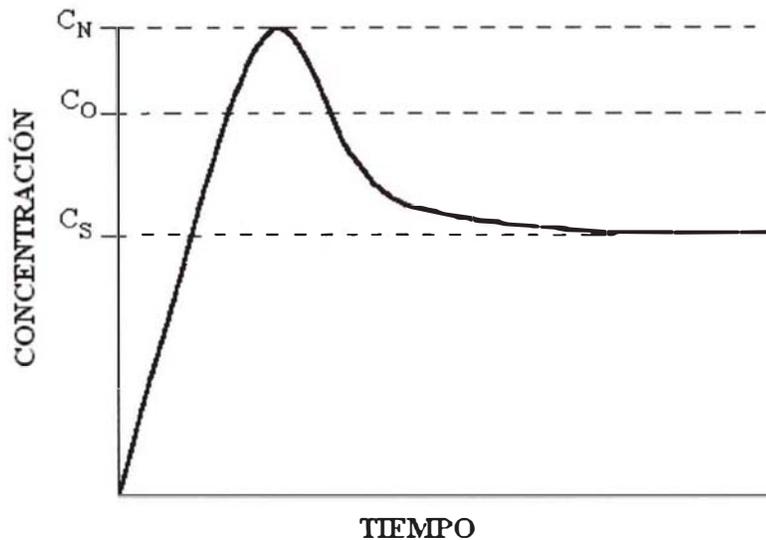


Figura 1.16 Ilustración esquemática de la concentración de los precipitados antes y después de la nucleación[21].

Este mecanismo no parece considerar la estructura porosa y la baja densidad de las esferas, es decir, si el crecimiento ocurriera por difusión de moléculas a la superficie de la esfera, uno esperaría obtener partículas no porosas. En efecto el producto natural de este mecanismo de crecimiento podría verse como partículas cristalinas poliédricas. A esto se suma los óxidos amorfos, frecuentemente obtenidos y que se caracterizan por ser una molécula que puede enlazarse irreversiblemente, incapaz de reorientarse en una posición requerida para alcanzar una estructura cristalina.

## 1.4.7 PROCESO DE GELACIÓN

Las reacciones de hidrólisis y condensación dirigen a crecimiento de los clusters, que colisionan eventualmente y se enlazan para formar una estructura o esqueleto sólido continuo que encierra a su vez una fase líquida conocida como gel, y que se constituye como una molécula de dimensiones macroscópicas que se extiende a través de la solución[21]. Así las reacciones químicas se desarrollan alrededor de la gelación y continúan más allá del punto gel, mediante el flujo y cambio gradual en su estructura y propiedades del gel, se conoce como punto gel el tiempo en el cuál el último enlace completa la macro molécula. En efecto, un cluster crece por condensación de polímeros o agregados de partículas hasta que el cluster colisione con otro, y se enlazan entre sí para formar un cluster más grande llamado gel. En el momento que se forma el gel aún algunos clusters se presentan en la fase sol, esto es, no enlazados, que con el tiempo se van enlazando, estos enlaces no se diferencian de los innumerables otros que se producen, antes y después del punto gel siendo responsables de la elasticidad y creación de una estructura sólida donde la viscosidad se alcanza abruptamente y las respuestas elásticas a la aparición del “stress”. Si bien es cierto que los cambios en el comportamiento son usados para la identificar el punto gel, es posible de seguir un camino más elegante e informativo de observar y determinar el punto gel es mediante el comportamiento de la viscoelasticidad como función de la velocidad de corte. El tiempo gel ( $t_{gel}$ ), decrece por factores que incrementan la velocidad de condensación, pH, incremento de la razón agua/alcóxido, temperatura y concentración del alcóxido, el decremento del tamaño del grupo alquílico.

#### 1.4.8 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO EN LAS PARTÍCULAS.

La síntesis hidrotérmica es el uso de solventes acuosos en condiciones de elevadas temperatura y altas presiones para disolver y recrystalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias[23]. Los procesos de disolución y reprecipitación pueden formar estructuras de poros abruptos a altas temperaturas y elevadas presiones, este proceso de envejecimiento hidrotérmico o tratamiento hidrotérmico, donde las partículas son parcialmente solubles en el solvente proporciona una estructura de equilibrio (con mínima área interfacial)[21]. Aunque la síntesis se refiere usualmente a procesos a “*Elevadas Temperaturas de Recristalización*”, en realidad estas temperaturas son frecuentemente mas bajas que los puntos de fusión del material, por lo que convierten este proceso en una técnica atractiva para el crecimiento cristalino; entre las ventajas que ofrece esta técnica, podemos mencionar:

- La obtención de materiales de bajas densidades de dislocación.
- Sistema controlable capaz de proporcionar fases difícilmente obtenibles por otras técnicas.

Bajo condiciones hidrotérmicas un cristal presumiblemente crece bajo menos esfuerzo térmico y por eso suelen tener bajas densidades de dislocación que cuando crecen en su punto de fusión, donde existe elevadas gradientes térmicas; los cambios estructurales producidos por la recrystalización son referidos cuando toman dentro de un rango de estabilidad termodinámica, debido a las transiciones alotrópicas. En la práctica, la recrystalización está acompañada de cambios en el número, tamaño, forma, orientación y, en cierta medida, del estado de perfección de los cristales constituyentes de un espécimen[23].

El número de dislocaciones de un sólido se caracteriza por su densidad, es decir el número de líneas de dislocación que atraviesan la unidad de superficie en el interior del cuerpo, el número puede ser muy diferente variando desde  $10^2$ - $10^3$   $\text{cm}^{-2}$ , en los monocristales más puros, hasta  $10^{11}$ - $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  en los sólidos muy deformados.

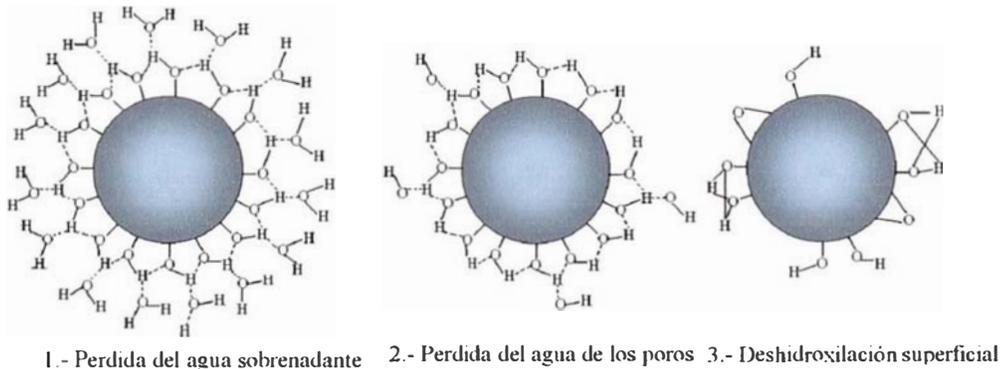
El estado más estable es la del cristal ideal, que es el estado más equilibrado del sólido. Por eso, en los policristales se produce el fenómeno de recristalización donde los defectos estructurales se “enmiendan”, los granos del cuerpo policristalino crecen, los mayores a costa de los menores, con lo cuál se obtiene un agregado más perfecto. La recristalización será tanto más rápida, cuanto más elevada sea la temperatura. Se produce a mayor intensidad a temperaturas relativamente elevadas, sobre todo a temperaturas no muy distantes del punto de fusión. A bajas temperaturas, cesa prácticamente la recristalización; la temperatura también influye intensamente el desplazamiento de las dislocaciones, que decrecen cuando se cruzan entre sí, lo mismo que al cruzarse con los límites de un grano, en el caso de un policristalino[11]. Así concentraciones elevadas de 15% en moles de  $\text{TiO}_2$  en gel y sometidos a tratamiento hidrotermico de 100 a  $150^\circ\text{C}$ , produce una reducción del área superficial y de la micro porosidad cuando se obtiene la fase anatasa[21]. Los cambios estructurales que ocurren durante el envejecimiento tienen un importante efecto sobre el secado y el sinterizado. La presión capilar durante el secado es proporcional al área interfacial que se reduce por maduración.

El sistema cerrado proporciona una atmósfera oxidante o reductora que puede ser controlada. Esto permite la obtención de fases difícilmente obtenibles por otros métodos. Las soluciones hidrotérmicas tienen viscosidades comparativamente bajas, conjuntamente con una gran variación de la densidad con la temperatura, esto proporciona una convección y un eficiente transporte del soluto, permitiendo procesos rápidos de crecimiento.

### 1.4.9 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.

El efecto del tratamiento térmico en las partículas, pueden dividirse en tres etapas [21]:

- i). La evaporación del líquido y la contracción del material en un volumen igual al volumen de líquido evaporado, con deformación de la estructura por las fuerzas de capilaridad que causan la contracción del sólido.
- ii). La primera etapa finaliza cuando el punto crítico es alcanzado y las fuerzas intermoleculares aumentan por el empaquetamiento de la estructura. La densidad aumenta y el material se hace más resistente a la contracción, La resistencia mecánica del  $\text{TiO}_2$  también aumenta. En esta etapa el líquido fluye a través de los poros a la superficie para luego vaporizar.
- iii). La tercera etapa empieza cuando los poros están ya vacíos, durante este proceso la dimensión no varia, en su lugar se observa la deshidroxilación en la superficie, como se observa en la fig. 1.17



**Figura 1.17. Proceso de secado en las partículas.**

## 2. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### 2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

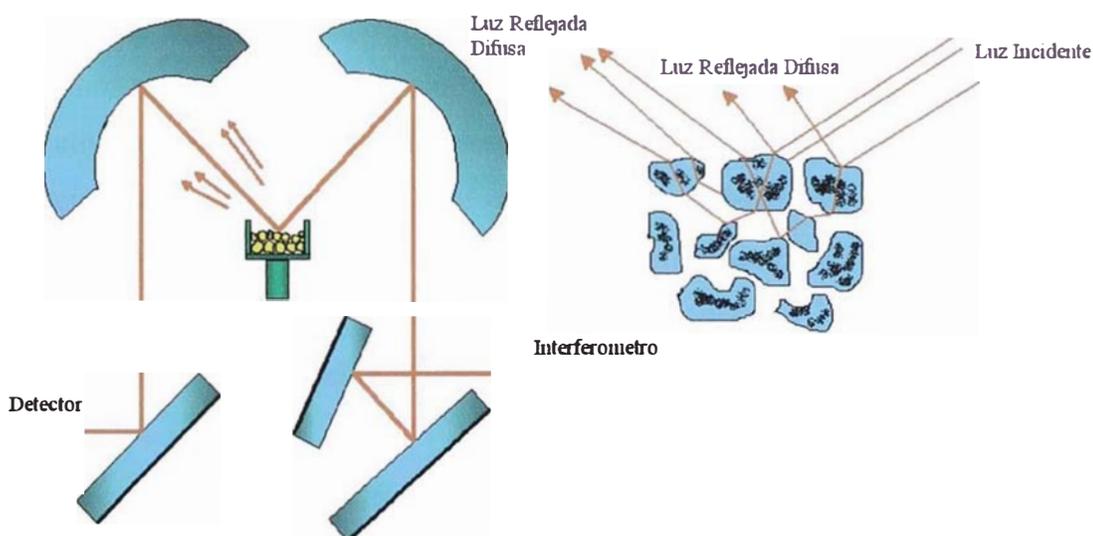
Esta técnica de espectroscopía vibracional proporciona los medios más efectivos de identificación de especies moleculares. Existen varios caminos por los cuales la técnica de Espectroscopía Infrarroja, puede ser útil para la identificación de sustancias desconocidas[25], así por ejemplo tenemos:

- Espectroscopía Infrarroja de Transmisión
- Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa
- Espectroscopía Infrarroja de Absorción-Reflexión

Una mejora en la sensibilidad (posibilidad de detectar señales débiles) y velocidad, comparado con un espectrómetro infrarrojo dispersivo, esta dada por el espectrómetro IR con *Transformadas de Fourier*, que no usa prisma ni red de difracción, sino un interferómetro de Michelson. Para la absorción infrarroja, existen 2 clases fundamentales de vibraciones para las moléculas: “*stretching*”, en la cual la distancia entre dos átomos aumenta o disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace, y “*bending*”, en la cual la posición de los átomos varía respecto al eje de enlace original; las vibraciones “*stretching*” o “*bending*”, ocurren a determinadas frecuencias definidas que son aprovechadas para su correspondiente caracterización.

Una técnica ampliamente usada para materiales en forma de polvos es la técnica de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa, como se muestra en la fig. 2.1 donde una parte del haz incidente es reflejado en forma especular por la superficie del polvo, y otra parte penetra la muestra y es transmitido y reflejado

repetidas veces emergiendo de la superficie de la muestra en polvo como luz reflejada difusa.



**Figura 2.1** Esquema del espectrómetro FTIR, mediante espectroscopía de reflectancia difusa.

La luz reflejada difusa es la que lleva la información espectroscópica infrarroja, similar a un espectro de transmisión ordinario. La intensidad espectral no es completamente proporcional a la concentración del compuesto bajo estudio, donde los componentes detectados con baja intensidad de bandas de absorción son detectados con altas intensidades porque el haz es transmitido repetidas veces, por eso es necesario corregir el espectro mediante la ecuación de Kubelka-Munk [26]. El espectro convertido mediante dicha ecuación tiene una intensidad proporcional a la concentración, útil para el análisis cuantitativo.

En el presente trabajo se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier modelo FTIR 8300 SHIMADSU, y las medidas se realizaron en el rango de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5$ - $25\text{ }\mu\text{m}$ ).

## 2.2. DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X proporciona un medio adecuado y práctico para la caracterización de compuestos cristalinos. El arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas hacen que se comporten como rejillas de difracción, en este sentido, su interacción con los rayos X da lugar a una difracción con su correspondiente patrón de interferencias (constructiva y destructiva ) los rayos dispersados, involucran la información de la estructura del cristal, el parámetro de red y tensiones residuales, entre otras.

Los máximos de intensidad satisfacen la ley de Bragg, [27]:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (\text{e.c. 2.1})$$

Mediante la medición de los ángulos de Bragg es posible determinar además, el tamaño promedio de grano [27], si son menores a  $\sim 0,1 \mu\text{m}$ , calculados a partir del ancho de las líneas de difracción usando la ecuación de Debye y Scherrer, ec. 3.2.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \operatorname{Cos}(\theta)} \quad (\text{ec. 2.2})$$

- Donde:
- t : diámetro de la partícula cristalina.
  - B : ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes).
  - $\theta$  : ángulo entre el haz incidentes y el plano del cristal.
  - $\lambda$  : longitud de onda del haz de rayos-x.

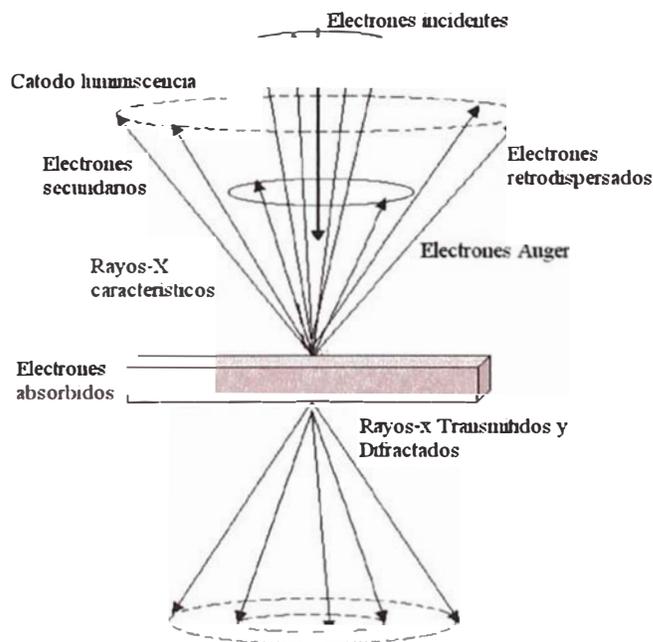
Considerando la relación lineal entre la intensidad y la concentración de una sustancia pura, en la cuál tenemos una mezcla de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , donde tenemos en cuenta los efectos de coeficientes de absorción de la mezcla, podemos realizar el análisis cuantitativo de las fases mediante comparación directa de la intensidad integrada de la línea de una fase respecto a otra, técnica ampliamente usada en la metalurgia por su aplicabilidad directa sobre agregados policristalinos [27], mas detalles sobre este procedimiento lo podemos apreciar en el apéndice 4.

El presente trabajo, muestra los difractogramas obtenidos empleando un difractómetro X'Pert-MPD XRA 465 PHILIPS, con fuente de radiación  $\text{Cu}(K\alpha)$  de 1.542 Å y los ajustes del espectro se realizaron mediante el programa Pro-Fit Versión 1.0 b Philips 1996. Usando las fichas 21-1276, 21-1272 y 29-1360 (apéndice 5, 6, 7) que corresponden a las fases rutilo, anatasa y broquita respectivamente.

## 2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos. En este aspecto, este microscopio puede ser comparado con el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayores. Si esto fuera todo, aún así el microscopio electrónico de barrido, presentaría mayores ventajas que el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con el sólido que nos permitiría obtener mayor información, de la morfología, la orientación cristalina, la composición química (microanalizador), la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

Esta técnica está basada en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña, de alta energía que interacciona con la muestra y genera una imagen punto a punto de ella. [28]



**Figura 2.2** Esquema de las principales interacciones entre la sonda electrónica y la muestra.

Cuando el haz electrónico incide sobre el sólido pueden ocurrir varios procesos, los mismos que podemos observar esquemáticamente en la fig. 2.2, todas estas señales pueden ser detectadas y amplificadas convenientemente con dispositivos adecuados en cada caso, proveyendo de información importante acerca del material en estudio. La manera de formar las imágenes, consiste en enfocar el haz sobre una área muy reducida de la muestra y rastrear la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada punto, una intensidad promedio; proceso del cual se deriva el nombre de Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electrón Microscopy).

Con el fin de realizar la caracterización morfológica de las partículas de dióxido de titanio obtenidas en el laboratorio, en el presente trabajo se utilizó el equipo MEB Hitachi S-500 de la Facultad de Ciencias de la UNI.

## 2.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV/VIS).

La espectroscopía ultravioleta y visible (UV-VIS) es una técnica analítica común para el análisis cuantitativo y cualitativo de las muestras sólidas, líquidas, o gaseosas. El método se basa en la absorción de luz por parte de un compuesto en el rango de longitud de onda 200-800 nm. La luz ultravioleta y visible es bastante energética para promover electrones externos a niveles de energía más altos[29]. Dependiendo de la naturaleza de la transición electrónica, las tablas pueden dar lugar a la identificación de muchas estructuras cromóforas aisladas[30].

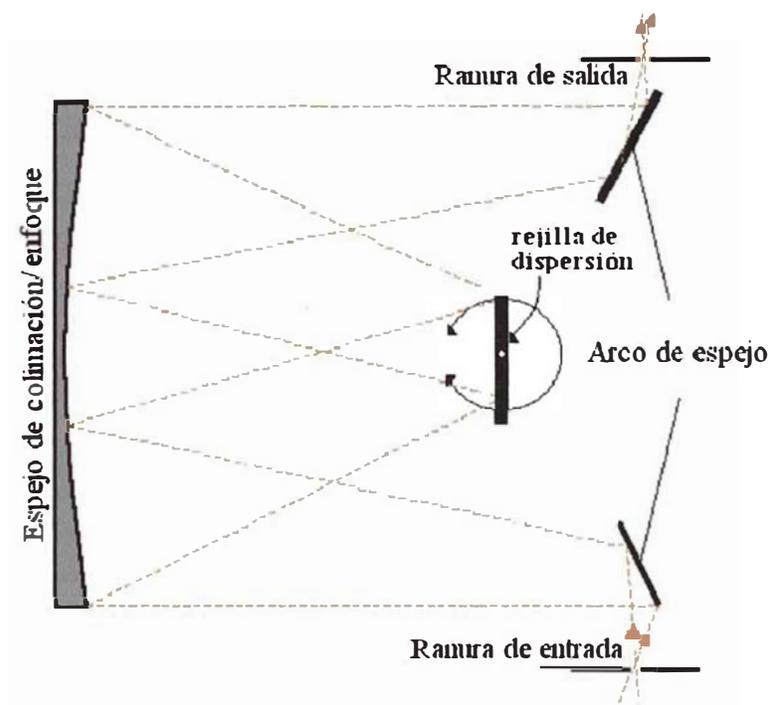
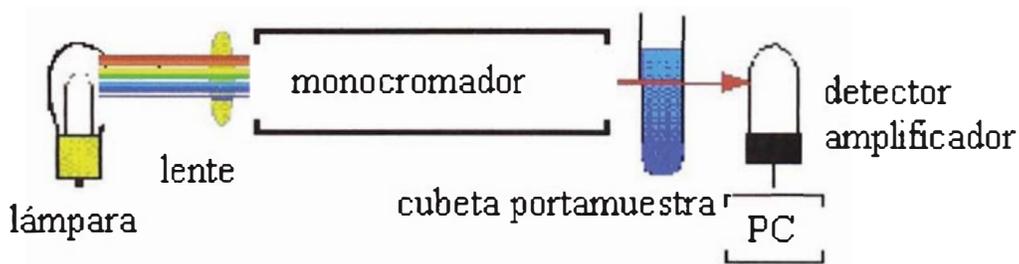


Figura 2.3 Sistema óptico del monocromador.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS optométrics modelo RS-325 con capacidad para medir en el rango entre 350-800 nm. [31]. El monocromador está compuesto por una lámpara halógena de tungsteno de 20W enfocada por una lente de cuarzo sobre una apertura de entrada, fig. 2.3. La luz es reflejada desde un espejo cóncavo hacia un espejo esférico donde es colimada y enviada a la rejilla de dispersión. La rejilla difracta la radiación policromática, dispersándola y dirigiéndola de regreso al espejo esférico, donde una porción del espectro es enfocada a la apertura de salida. Las longitudes de onda de esta fuente de luz monocromática dependen de la posición angular de la rejilla de dispersión. Un sistema mecánico enfoca las longitudes de onda discretas secuencialmente a la apertura de salida. La radiación monocromática pasa a través de la apertura e ingresa al compartimiento que contiene la muestra y es enfocado en el centro de la celda por una lente de cuarzo, un segundo lente de cuarzo enfoca el haz sobre el detector como se muestra en la fig. 2.4. La Transmitancia espectral se realiza en el rango de 325 a 800 nm, con un espectrofotómetro Optometrics RS-325, siguiendo el esquema mostrado en la fig.2.4.



**Figura 2.4 Diagrama esquemático de un solo espectrofotómetro del UV/VIS.**

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS QUÍMICOS.

En el presente trabajo utilizamos reactivos comercialmente disponibles, los cuales presentamos a continuación: ( tabla 3.1.)

**Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas de los reactivos y productos de la reacción**

Nombre	Fórmula	P. M g/mol	P. f	P. eb	Solubilidad
Isopropóxido de titanio	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	283.5	18-20	232	d. aq, sol. al. anh, eth, bz, chl.
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	62.7	-42	83	□ aq;d al,viol; s eth
Dióxido de titanio	TiO <sub>2</sub>	79.7	1800-1850	2500-3000	s. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , alk; i a, aq.
Alcohol isopropílico.	CHOH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59.9	-89.5	82.4	s aq,al, eth, ace, bz.

Las características comerciales de los reactivos utilizados para el desarrollo del presente trabajo se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Características comerciales de los reactivos usados en la preparación.**

Nombre	P. M (g/mol)	Grado de Pureza	Densidad (g/ml)	Marca	Porcentaje de Pureza (%)
Isopropóxido de titanio	284.26	P.A	0.955	Aldrich	97
Ácido nítrico	62.97	P.A	1.40	Merck	65

### 3.2. PREPARACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

La preparación de partículas de dióxido de titanio se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental:

En una solución conteniendo 100 ml de agua tridestilada, previamente filtrada y acidificada a pH=1 con 1,2 ml de ácido nítrico; adicionar lentamente por goteo y con agitación intensa, 25 ml de reactivo isopropóxido de titanio. Para evaporar el alcohol isopropílico formado, la mezcla obtenida en baño maría a 80°C durante 2 horas.

La reacción fue catalizada con ácido, que favorece la formación de un buen grupo saliente y la eliminación de la transferencia protónica en el estado de transición incrementando la cinética de reacción de hidrólisis y condensación, reacciones que proporcionan polímeros mas extendidos y menos ramificados de hidróxidos u oxohidróxidos de dióxido de titanio, producto altamente condensado obtenidos como precipitado en el sistema, donde hay exceso de agua. La desestabilización del sol de óxido hidratado se puede efectuar debido a la reducción de la doble capa, el cual resulta del decremento del potencial superficial (por ejemplo, la variación del pH); o por la variación de la concentración de los contraiones; y la influencia de la temperatura durante el baño maría; las que pueden vencer la barrera energética que estabiliza el sol favoreciendo la agregación de partículas fractales dada la baja solubilidad del TiO<sub>2</sub>, con porosidad en todas las escalas diferentes de tamaño; el goteo proporciona partículas de un rango variable de tamaños, seguido por la polimerización en un gel.

De acuerdo al diagrama de flujo de la fig. 3.1:

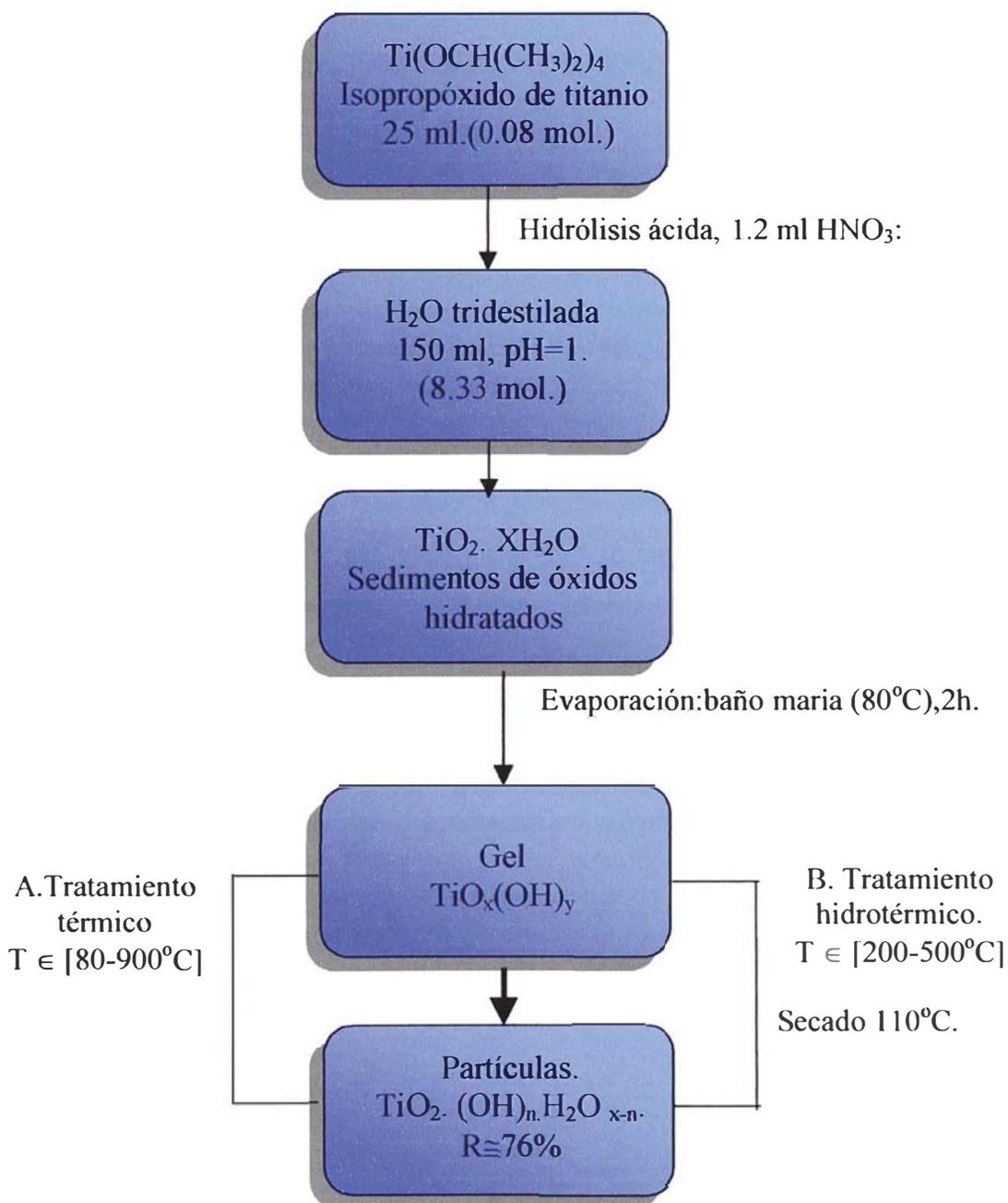


Figura 3.1. Diagrama de Flujo, “Síntesis Sol Gel de Partículas de TiO<sub>2</sub>”

Con el objetivo de comparar la influencia del tratamiento térmico en la propiedad fotocatalítica de las partículas de dióxido de titanio, se aplicó dos tipos de tratamiento térmico, ver diagrama de flujo 3.1:

- A. Tratamiento térmico de la mezcla obtenida, a temperaturas de 80, 150, 250, 400, 600, y 900°C por 12 horas.
- B. Tratamiento hidrotérmico de la mezcla obtenida, usando un sistema de autoclave a 200, 300, 400 y 500°C por 12 horas.

Las partículas de dióxido de titanio obtenidas a 80°C y las obtenidas después del tratamiento hidrotérmico, se llevarón a secado a 110°C, por 12 horas, para luego dejarlas enfriar en el desecador.

El sistema autoclave utilizado y que se muestra en la fig. 3.2, fue fabricado en nuestro laboratorio y en su diseño se considera importante contar con paredes resistentes a las altas presiones y temperaturas, con la capacidad de mantener el sistema cerrado, además de ser químicamente inerte.

La caracterización se desarrolló a partir de las partículas obtenidas con tratamiento térmico y tratamiento hidrotérmico, según mostramos en nuestros resultados experimentales.

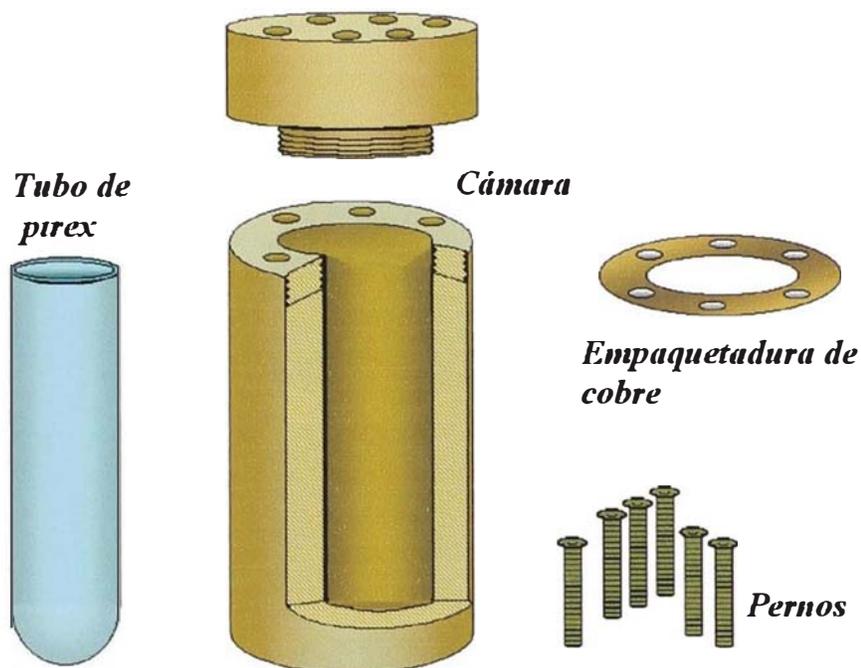
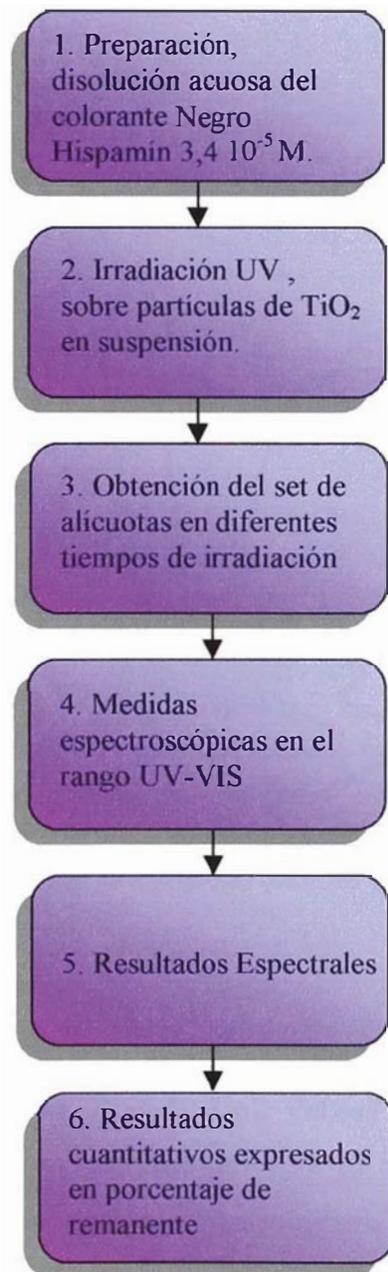


Figura 3.2. Sistema de autoclave usado en el Tratamiento Hidrotérmico de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTODEGRADANTE.

Con la finalidad de determinar la actividad fotocatalítica de las diferentes partículas de dióxido de titanio preparadas por sol-gel, se realizó la irradiación ultravioleta sobre las partículas en suspensión en una solución conteniendo el colorante azo. La elección de un colorante azoico para las pruebas de fotodegradación radica básicamente en sus características que lo hacen un compuesto modelo, ya que se puede seguir el cambio de concentración utilizando la espectrofotometría visible. El procedimiento experimental seguido se muestra esquemáticamente en la fig. 3.3, y se explica a continuación:

A una solución coloreada de Negro Hispamín se le adiciona una cantidad conocida de partículas de dióxido de titanio. El sistema Negro Hispamín- $\text{TiO}_2$  confinado en el reactor mostrado en la fig. 3.4 se somete a irradiación UV y agitación intensa con pastillas magnéticas, con el objetivo de mantener las partículas de dióxido de titanio en suspensión en la solución.



**Figura 3.3 Diagrama de Proceso para la “determinación de la Fotoactividad de las partículas de TiO<sub>2</sub>”.**

## REACTOR FOTOCATALÍTICO

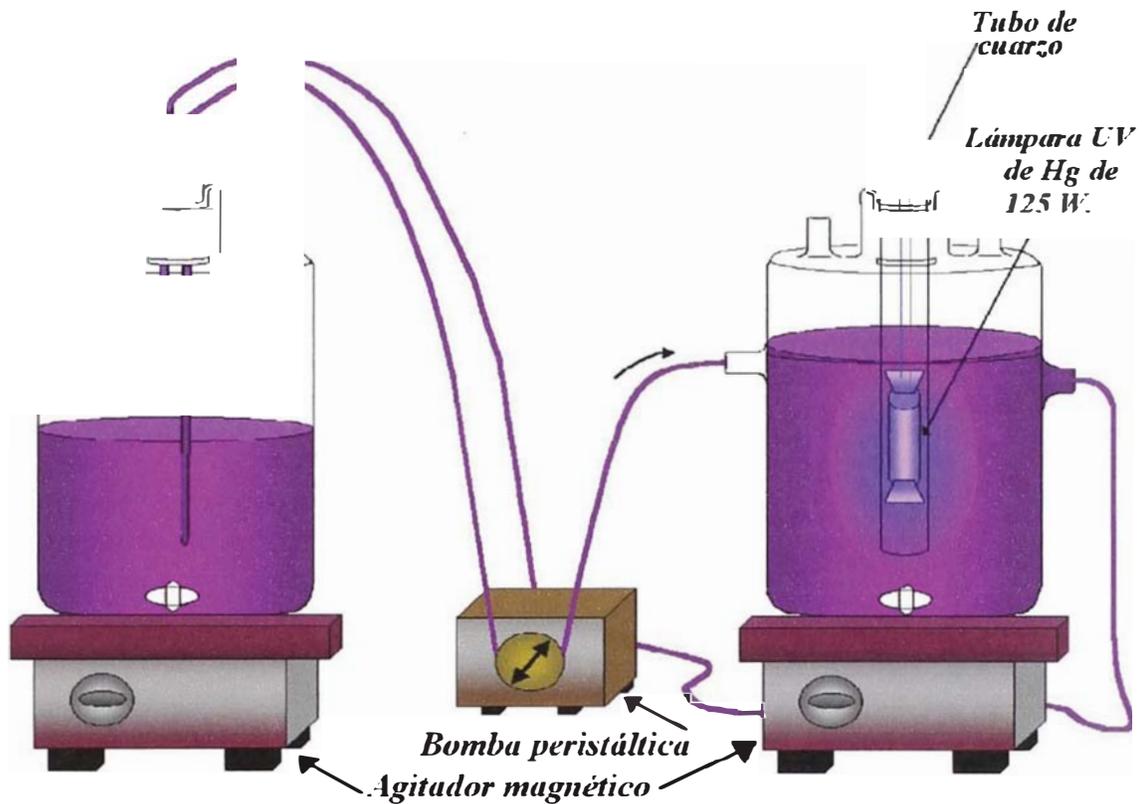


Figura. 3.4. Sistema de irradiación ultravioleta, para las pruebas de fotodegradación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

En dicho sistema cerrado, el líquido fue recirculado con una bomba peristáltica modelo Masterflex 7554-60 Cole Parmer Instrument. La irradiación UV se realiza con una lámpara de arco de vapor de mercurio de presión media, de 125 Watts, y 4,6 A, que se encuentra dentro de tubo de cuarzo. La temperatura de calentamiento debido a la lámpara, son medidas usando un termómetro, (apéndice 3).

El monitoreo de la eficiencia fotodegradante, fue evaluado tomando alícuotas en cada intervalo de tiempo y midiendo la absorbancia mediante espectroscopía ultravioleta y visible (UV/Vis). La luz transmitida  $T$ , a través de la celda conteniendo la solución coloreada, puede ser analizada y teniendo en cuenta la ecuación 3.1, se puede determinar la absorbancia  $A$ :

$$A = -\text{Log } T \quad (\text{ec. 3.1})$$

Usando la ecuación 3.2. se determina el porcentaje de remanente:

$$\text{Remanente}(\%) = \frac{C_t}{C_o} * 100 \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde  $C_t$  es la concentración de colorante en el tiempo, y  $C_o$  es la concentración inicial del colorante. Así la evaluación cuantitativa del porcentaje de remanente de acuerdo a la ley de Beer, se puede reducir a:

$$\text{Remanente}(\%) = \frac{A_t}{A_o} * 100 \quad (\text{ec. 3.3})$$

Donde  $A_t$  es la absorbancia en el tiempo, y  $A_o$  es la absorbancia inicial del colorante. La intensidad de la absorbancia  $A$ , es dictada por la ley de Lambert y Beer's, según:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{ec. 3.4})$$

*Siendo:  $A$  = Absorbancia.*

*$\varepsilon$  = Permitividad del medio l/mol. cm.*

*$b$  = Longitud de la celda expresada en cm.*

*$C$  = Concentración mol/l.*

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación pasaremos a explicar con detalle los resultados experimentales obtenidos por las diversas técnicas descritas anteriormente, en el cap. 2:

### 4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Las medidas de reflectancia difusa se desarrollaron llevando las partículas de  $\text{TiO}_2$  a dilución al 10% en peso con bromuro de potasio (KBr, g.e).

Los resultados obtenidos para las partículas de  $\text{TiO}_2$  con tratamiento térmico muestran la naturaleza hidratada del precipitado con bandas de absorción infrarroja manifiestas a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al enlace O-H del tipo “stretching”. Ver fig. 4.1, la banda adjunta a  $3650\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones libres O-H

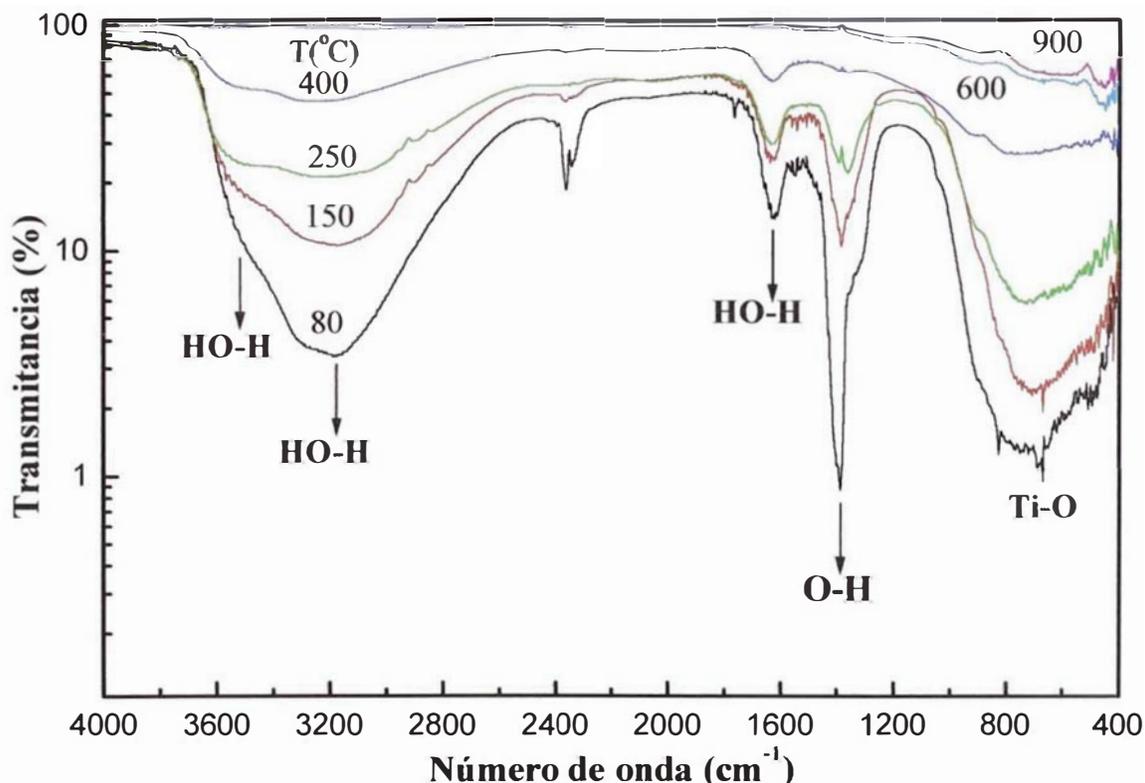


Figura 4.1 Espectro FTIR, de las partículas de  $\text{TiO}_2$  al 10% en KBr. con tratamiento térmico, sometidos a temperaturas de 80, 150, 250, 400, 600, y 900°C.

del tipo “stretching”, las flexiones O-H del agua a  $1630\text{cm}^{-1}$  y la flexión a  $1380\text{cm}^{-1}$ , los cuales pueden ser atribuidos a los grupos Ti-OH, y al agua ocluidos en los poros del titanio, que desaparecen a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ . Siguiendo con la fig. 4.1, a  $600^\circ\text{C}$  el modo vibracional “bending” y “stretching” del grupo O-H desaparecen tanto como el líquido es vaporizado. En la zona de baja frecuencia a  $556\text{cm}^{-1}$ , se encuentra la vibración “stretching” del enlace Ti-O, mientras que otros picos ( $450, 800\text{cm}^{-1}$ ) se han encontrado para valores inferiores a  $800\text{cm}^{-1}$ , picos que no se definen o que aparecen como dobletes o tripletes dependiendo de la temperatura y el pH [32]. De igual modo, para las partículas con tratamiento hidrotérmico observamos, en la fig. 4.2; las vibraciones OH atribuidos a los grupos Ti-OH, y al agua ocluido en los poros del titanio Ver apéndice 8.

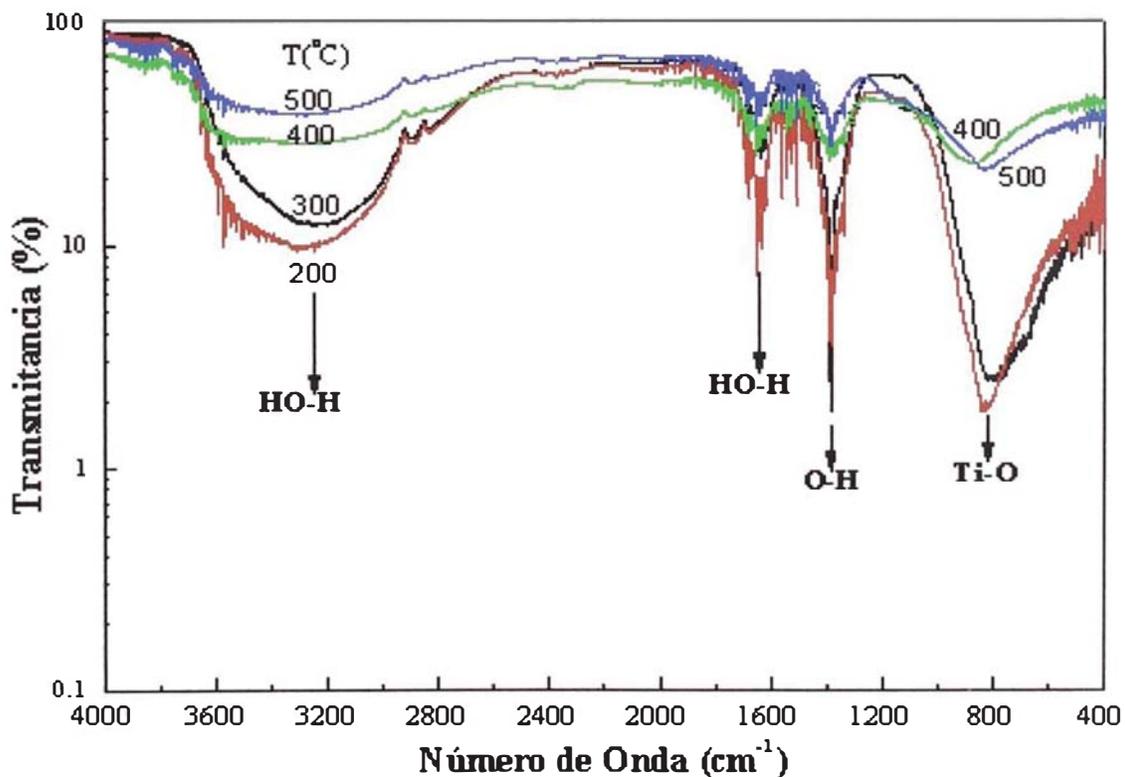


Figura 4.2 Espectro FTIR, de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con tratamiento hidrotérmico, sometidos a temperaturas de 200, 300, 400, y  $500^\circ\text{C}$ .

## 4.2 DIFRACCION DE RAYOS-X

### 4.2.1. PARTÍCULAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO

La fig. 4.3 muestra los difractogramas de rayos X de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento hidrotérmico. Estas partículas fueron sometidas a tratamiento térmico a 80, 200, 300, 400, 500, 600, y 900°C, por 10h. donde observamos la transición de fase anatasa-rutilo entre 400 y 500°C.

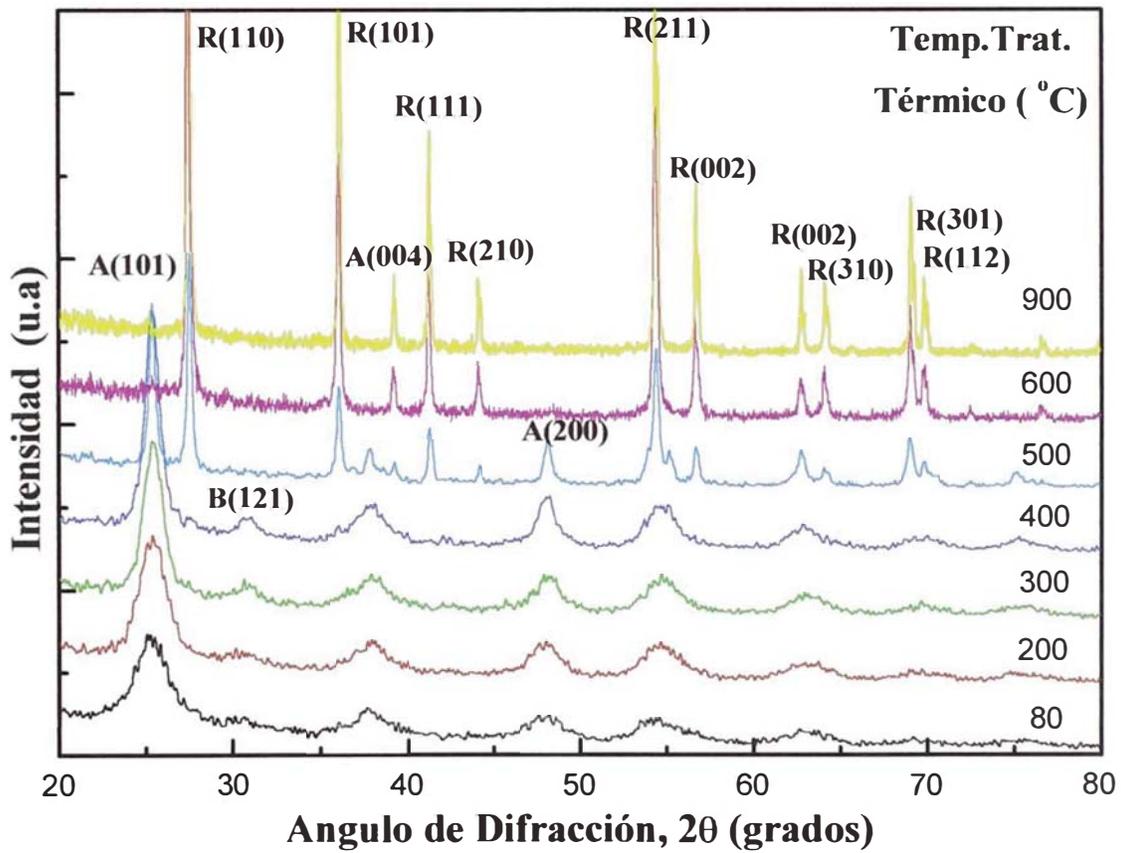
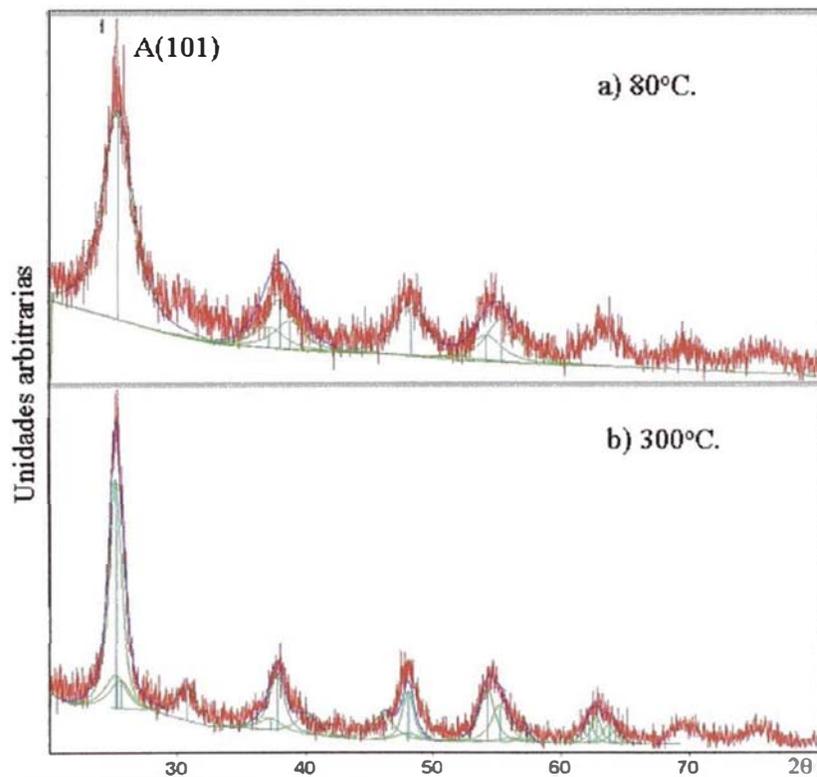


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de las partículas de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente, a 80, 200, 300, 400, 500, 600, y 900°C. Los picos de reflexión corresponden a la fase Anatasa (A), Broquita (B) y Rutilo (R).

Usando la aproximación de Debye-Sherrer (ec. 3.3) estimamos los crecimientos de granos de 3; 5; 8; 10; 27 nm. para el plano (101) de la fase anatasa correspondientes a 80, 200, 300, 400 y 500°C respectivamente y el tamaños de grano de 50 nm, 87 nm y mayores de 100 nm para la dirección planar (110) de la fase rutilo a 500, 600 y 900°C, respectivamente.

El ajuste cuidadoso, permite la identificación completa de la fase broquita; esto es, si comparamos por ejemplo, el difractograma (ver fig. 4.4) de la muestra preparada a 80°C que es básicamente anatasa con el de la muestra preparada a 300°C identificamos la componente broquita dentro de la envolvente de la anatasa. Los tamaños de grano de la fase broquita a 200, 300 y 400°C son 4; 5; y 10 nm respectivamente respecto al plano (120).



**Figura 4.4** Mostrando convolución de picos Anatasa en 25,30° y Broquita en 25,36°; y 25,71° respectivamente, para TiO<sub>2</sub> a 300°C. El 80% del material corresponde a la fase anatasa con 8,0 nm de tamaños de grano y el restante 20% a la fase broquita con 5 nm.

La presencia de la fase rutilo con tamaños de grano que superan los 100 nm, cuya presencia se observa a partir de 500°C hasta 900°C con ausencia de fase broquita,

#### 4.2.2. PARTÍCULAS CON TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.

La fig. 4.5, muestra los difractogramas de rayos X de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con tratamiento hidrotérmico, a 200, 300, 400, y 500°C, donde observamos la presencia de la fase anatasa para todas las temperaturas de prueba, determinamos los tamaños de grano usando la ecuación de Sherrer (ec. 3.3) en la dirección plano (101) para la fase anatasa, encontrando crecimientos de 6; 7; 11 y 16 nm aproximadamente a 200, 300 400 y 500°C respectivamente.

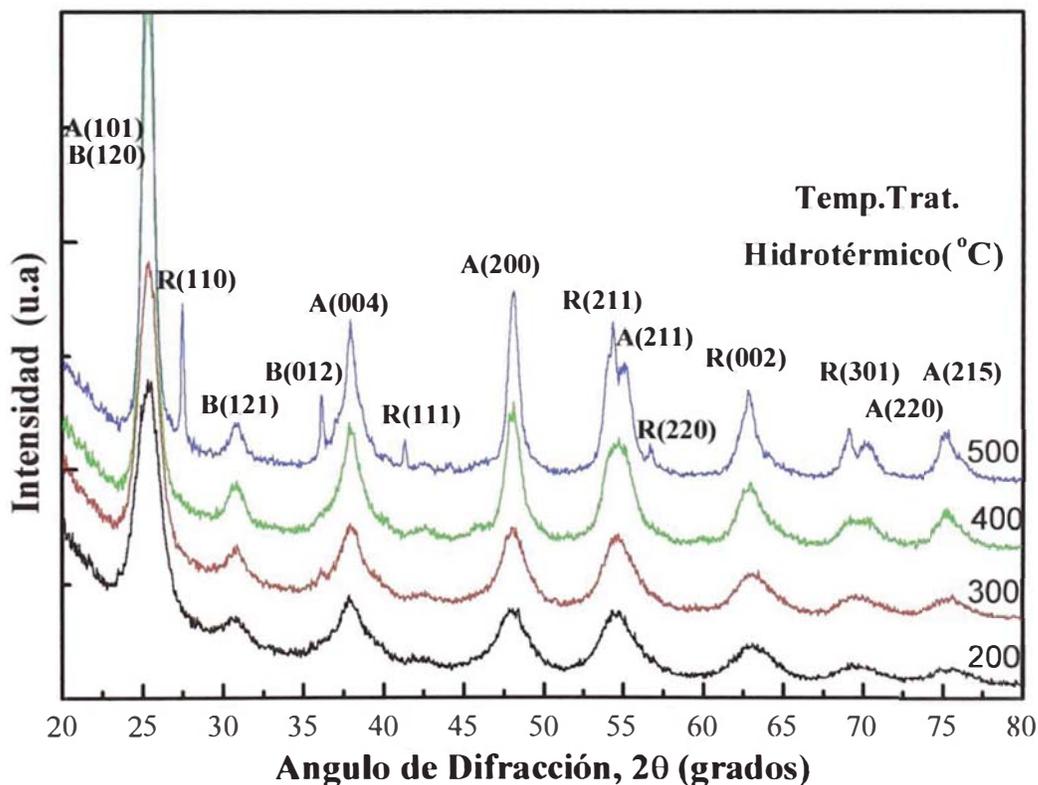


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de las partículas de  $\text{TiO}_2$  tratadas hidrotérmicamente, a 200, 300, 400, y 500 °C. Los picos de reflexión corresponden a la fase Anatasa (A) y Rutilo (R) y Broquita (B) respectivamente.

De igual modo observamos planos correspondientes a la fase broquita con tamaños de grano crecientes en la dirección del plano (120), de 6; 8; 11 y 9 nm, a medida que aumenta la temperatura.

Las abundancias de fase broquita fueron aproximadamente de 11; 12; 9; y 7% a 200, 300 400 y 500°C respectivamente. De igual modo logramos determinar los porcentajes de abundancia constantes de la fase anatasa, para el plano (101) de 88; 88; 91 y 86% a 200, 300, 400 y 500°C respectivamente. A 500°C.determinamos la presencia de la fase rutilo con 97 nm de tamaño de grano y 6% de abundancia.

Los resultados obtenidos del análisis cualitativos y cuantitativos de cada uno de los difractogramas obtenidos, podemos resumirlo en dos cuadros, los que se muestran a continuación:

Con tratamiento <b>térmico</b>							
	80°C.	200°C.	300°C.	400°C.	500°C.	600°C.	900°C.
Anatasa (%)	100	84	80	89	53	-	-
Broquita (%)	-	15	20	11	-	-	-
Rutilo (%)	-	-	-	-	47	100	100
Con tratamiento <b>hidrotérmico</b>							
	80°C.	200°C.	300°C.	400°C.	500°C.	600°C.	900°C.
Anatasa (%)	-	88	88	91	86	-	-
Broquita (%)	-	11	12	9	7	-	-
Rutilo (%)	-	-	-	-	6	-	-

**Tabla 4.1 Cuadro estadístico de los resultados obtenidos con tratamiento hidrotérmico y con tratamiento térmico, expresados en porcentaje de abundancias.**

Con tratamiento <b>térmico</b>							
	80°C.	200°C.	300°C.	400°C.	500°C.	600°C.	900°C.
Anatasa(nm)	3	5	8	10	27	-	-
Broquita(nm)	-	4	5	10	-	-	-
Rutilo(nm)	-	-	-	-	50	87	>100
Con tratamiento <b>hidrotérmico</b>							
	80°C.	200°C.	300°C.	400°C.	500°C.	600°C.	900°C.
Anatasa(nm)	-	6	7	11	16	-	-
Broquita(nm)	-	6	8	11	9	-	-
Rutilo(nm)	-	-	-	-	97	-	-

**Tabla 4.2 Cuadro estadístico de los resultados obtenidos con tratamiento hidrotérmico y con tratamiento térmico, expresando los diferentes tamaños cristalinicos obtenidos según XRD.**

### 4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

La evolución estructural de las partículas por efectos de la temperatura, sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico e hidrotérmico se pueden apreciar en las figuras 4.6 y 4.7. La sinterización de las partículas a elevadas temperaturas son observados en las partículas con tratamiento térmico e hidrotérmico mediante procesos de densificación de partículas, con defectos interdominios que desaparecen lentamente [21]. Los tamaños de partícula crecen al elevar la temperatura, desde 50 nm aproximadamente hasta 300 nm, en un rango variable de tamaños, sin embargo y de manera consistente la aglomeración es más evidente en las partículas sintetizadas por tratamiento térmico que las sintetizadas con tratamiento hidrotérmico, aunque un estudio mas detallado es necesario.

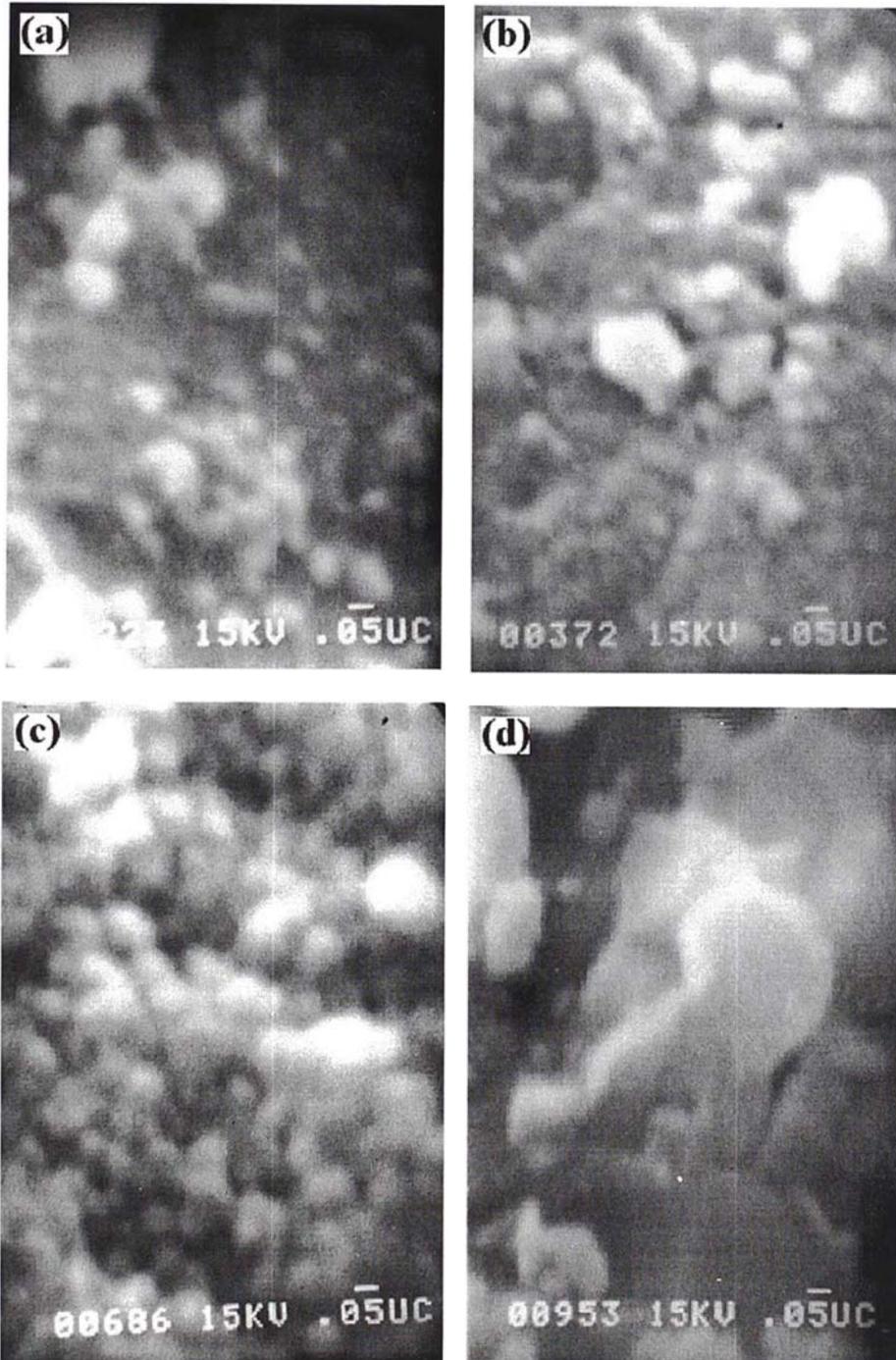
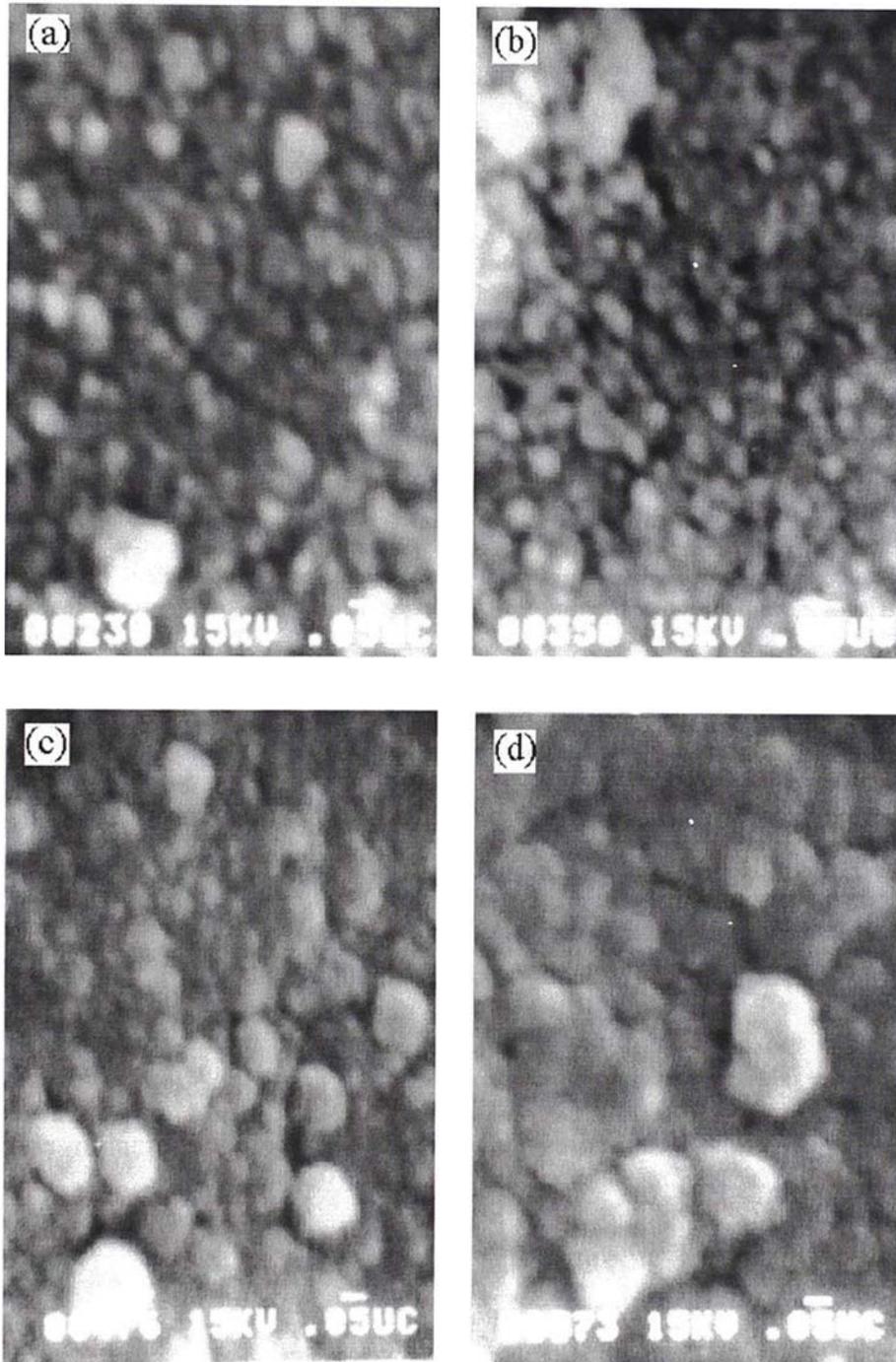


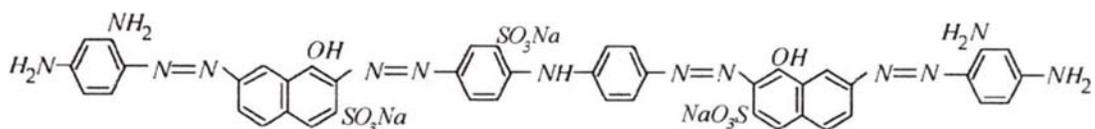
Figura 4.6. Micrografías MEB, de partículas con tratamiento térmico (a) 80°C. y (b) 300°C (c) 600°C y (d) 900°C, correspondientes a una magnificación de 100000X.



**Figura 4.7. Micrografías MEB, de partículas con tratamiento hidrotérmico (a) 200°C. y (b) 300°C (c) 400°C y (d) 500°C, correspondientes a una magnificación de 100000X.**

#### 4.4 RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA UV/TiO<sub>2</sub> SOBRE EL COLORANTE “NEGRO HISPAMIN”

El colorante “Negro Hispamín CA.” cuya fórmula molecular es C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>6</sub>, es perteneciente al grupo de los colorantes azoicos, por su conformación por enlaces N=N, según podemos apreciar en la fig. 4.8:



**Figura 4.8** Molécula de colorante azoico utilizado para las pruebas de fotodegradación con TiO<sub>2</sub> en suspensión acuosa, la estructura muestra su conformación azoica (N=N), causantes del color[33].

La fotocatalisis del colorante se realizó en el reactor mostrado en la fig. 2.4 a partir de una solución coloreada al 3,4 10<sup>-5</sup>M. del colorante textil a pH=6. La solución coloreada se colocó en el reactor con diferentes concentraciones de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Todo el sistema fue irradiado con luz ultravioleta de energía mayor al ancho de banda óptico o intervalo de banda prohibida del TiO<sub>2</sub>.

De acuerdo al capítulo 1.3.1, probablemente las etapas que conforman la fotodegradación del colorante textil “Negro Hispamín” son:





La ec. 6, representa la fotólisis del colorante; cuyo efecto se muestra en la fig. 4.9, con efecto despreciable sobre la degradación del colorante, debido a las pequeñas variaciones en la transmitancia, durante 80 min de irradiación UV.

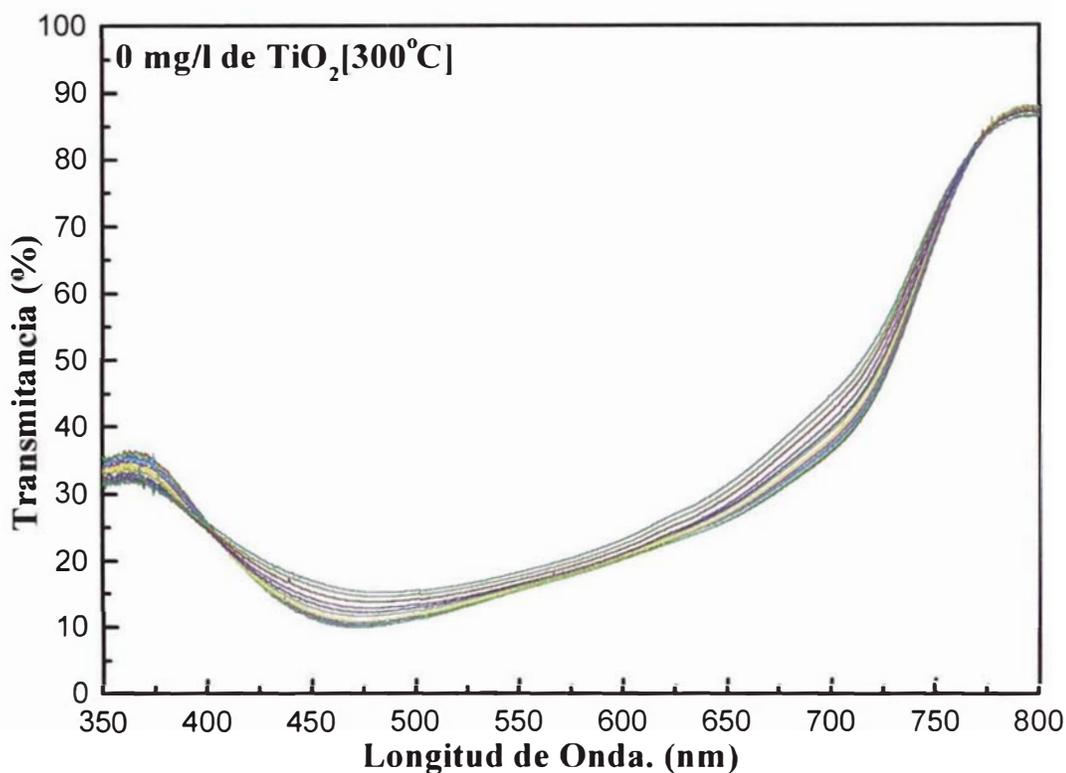


Figura 4.9. Fotólisis de 2,5 l. de la solución  $3,4 \cdot 10^{-5}$  M de colorante azo “Negro Hispamín” durante 80 min. de irradiación UV.

La banda de absorción  $\lambda \sim 465\text{nm}$ , del compuesto orgánico en la zona visible es característico de los colorantes a los que se les atribuye la presencia de ciertos grupos cromóforos causantes de la absorción en el visible, como los grupos azo

-N N- que conforman la molécula; los grupos auxocromos como son: -NH<sub>2</sub>, -OH que por lo general dan suficiente afinidad por la fibra para convertirse en un colorante e intensifican el color mediante la resonancia entre estructuras equivalentes [34], esto es: que los grupos auxocromos están separados por una cadena conjugada bastante larga, los átomos de nitrógeno y oxígeno son importantes en el colorante porque producen momentos eléctricos grandes, y por consiguiente introducen la posibilidad de la resonancia con un efecto aún mayor. La sal sódica de ácidos sulfónicos al que corresponde el colorante Negro Hispamín CA, le confiere la solubilidad del colorante.

El primer evento del proceso fotocatalítico involucra la absorción de un fotón UV, con una energía  $h\nu > E_g$ , para producir el par electrón-hueco, sobre una partícula de TiO<sub>2</sub> según la ec. 1. El hueco fotogenerado en la banda de valencia puede reaccionar con agua enlazado a la superficie de la partícula para formar los radicales hidroxilos (OH•), especies altamente oxidantes capaces de promover la oxidación de diferentes especies orgánicas, ec. 2.

Una vez formados los radicales hidroxilo, estos pueden reaccionar con el colorante azo orgánico, para iniciar reacciones consecutivas probablemente de radicales libres, la presencia de anillos aromáticos en la estructura molecular del colorante implican que probablemente sea necesario mas de un radical hidroxilo para producir la mineralización del compuesto a dióxido de carbono y ácido clorhídrico, según se muestra en la ec.3.

El electrón en la banda de conducción puede ser removido por reacción con el O<sub>2</sub>, presentes en nuestro medio, según podemos mostrar en la ec.5, para formar radicales perhidroxilo, la reacción de dos radicales perhidroxilo forma el peróxido de hidrógeno, que posee un alto poder oxidante favoreciendo la degradación del “Negro Hispamín CA.”, según la ec. 7.



De acuerdo a las reacciones mostradas, para aplicar la fotocatalisis sobre compuestos orgánicos que involucren la reacción de oxidación como la reacción deseada y promover la degradación del colorante; es necesario una especie aceptora de electrones, de la banda de conducción, capaz de suprimir significativamente la recombinación y así los huecos puedan promover las reacciones de oxidación en la interfase. En agua, la especie aceptora de electrones es el oxígeno el que forma el super anión radical oxígeno[35] y que constituye una fuente adicional de oxidantes, razón por la que el oxígeno es atractivo para aplicaciones fotocatalíticas. Mediante los espectros de transmitancia, podemos identificar el máximo de absorción del colorante  $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_6$  a 465 nm, y evaluar el efecto fotodegradante de las partículas de  $TiO_2$  en suspensión acuosa en los diferentes tiempos de irradiación; obteniéndose una curva de remanencia que cuantifica el porcentaje de colorante residual o remanente en la solución, Ver capítulo 2.3. A continuación mostramos los espectros obtenidos del comportamiento fotodegradante del  $TiO_2$  sin y con tratamiento hidrotérmico.

#### 4.4.1 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

Se realizaron pruebas de fotodegradación utilizando partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, a concentración constante (180 mg/l), sin tratamiento hidrotérmico, sometidas a diferentes temperaturas; los espectros son evaluados en el rango de 350–550nm, región donde se produce la máxima absorción del colorante (aprox. 476 nm), como se muestra en la fig.4.10.

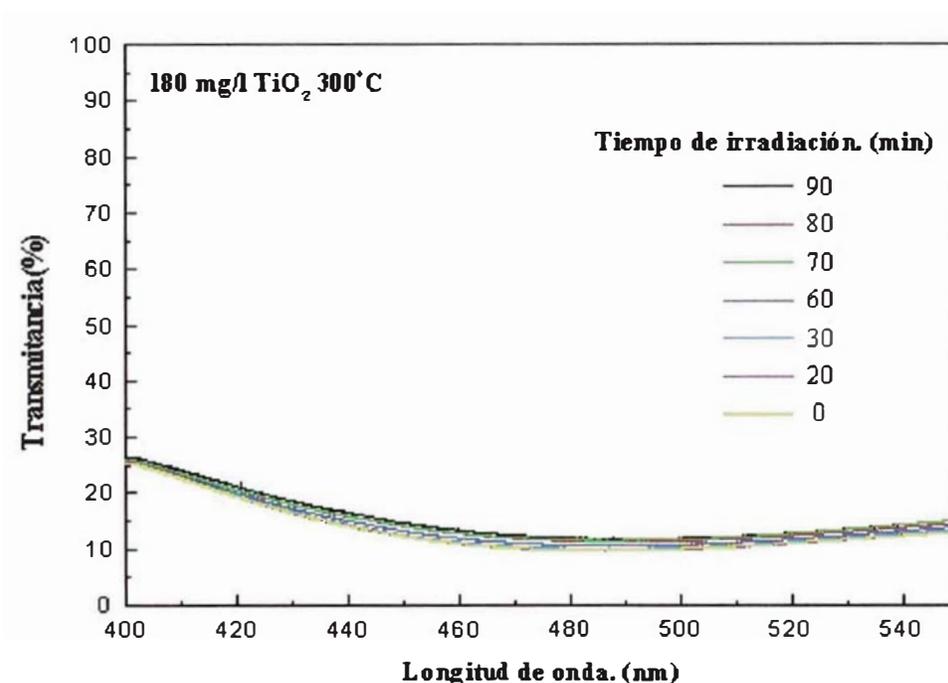
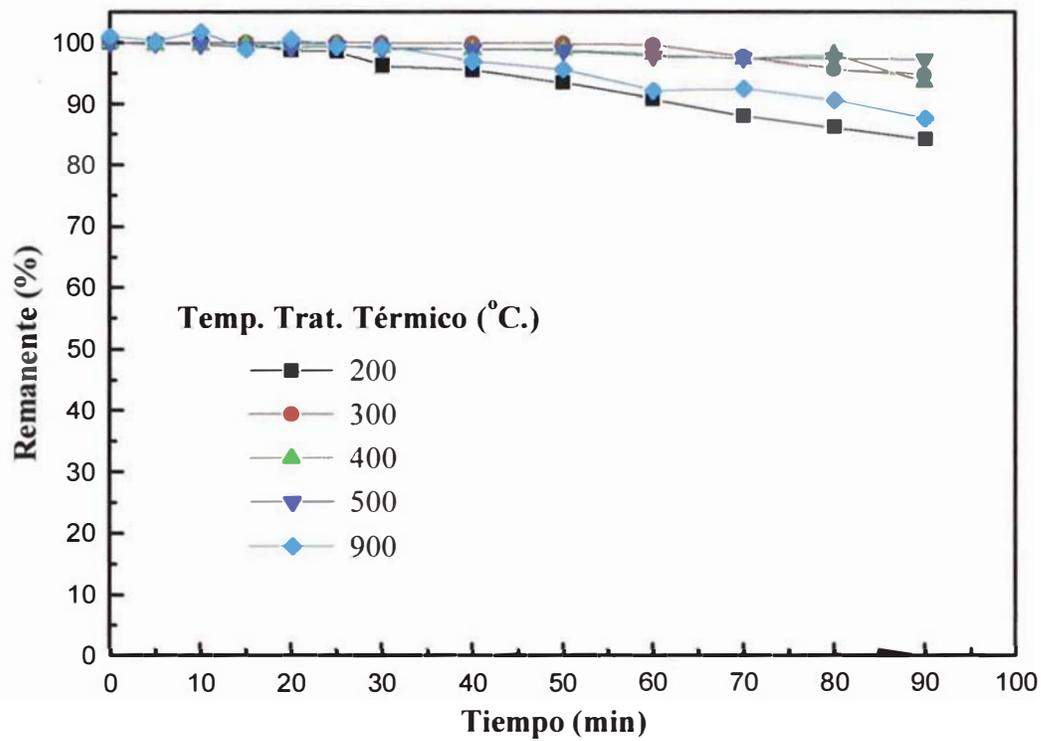


Figura 4.10 Espectro de transmitancia de una solución coloreada irradiada con UV sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, obtenidas con tratamiento térmico, a 300°C mostrando una pobre actividad fotocatalítica.

Mediante la fig. 4.10. observamos que las partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 300°C de tratamiento térmico no presentan actividad fotodegradante apreciable en los 90 min. de irradiación UV del colorante. Las pequeñas variaciones de transmitancia, se traducen en una pequeña (casi nula) actividad fotodegradante de las partículas obtenidas con tratamiento térmico.



**Figura 4.11. Muestra los porcentajes de remanente del colorante acuoso en función del tiempo de irradiación UV, con partícula de TiO<sub>2</sub> (180 mg/l) en suspensión acuosa, obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.**

Los resultados de las pruebas de fotodegradación realizadas con partículas con tratamiento térmico, se pueden resumir mediante la fig. 4.11. que muestran los porcentajes de remanente en función del tiempo.

De la figura podemos observar la baja eficiencia en la fotodegradación con partículas de TiO<sub>2</sub>, en la cual se observa que solo a degradado el 20% aproximadamente del colorante.

#### 4.4.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Se realizaron pruebas de fotodegradación utilizando partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, a concentración constante (180 mg/l), con tratamiento hidrotérmico, sometidas a diferentes temperaturas; los espectros son evaluados en el rango de 350 – 800nm, como se muestra en la fig. 4.12.

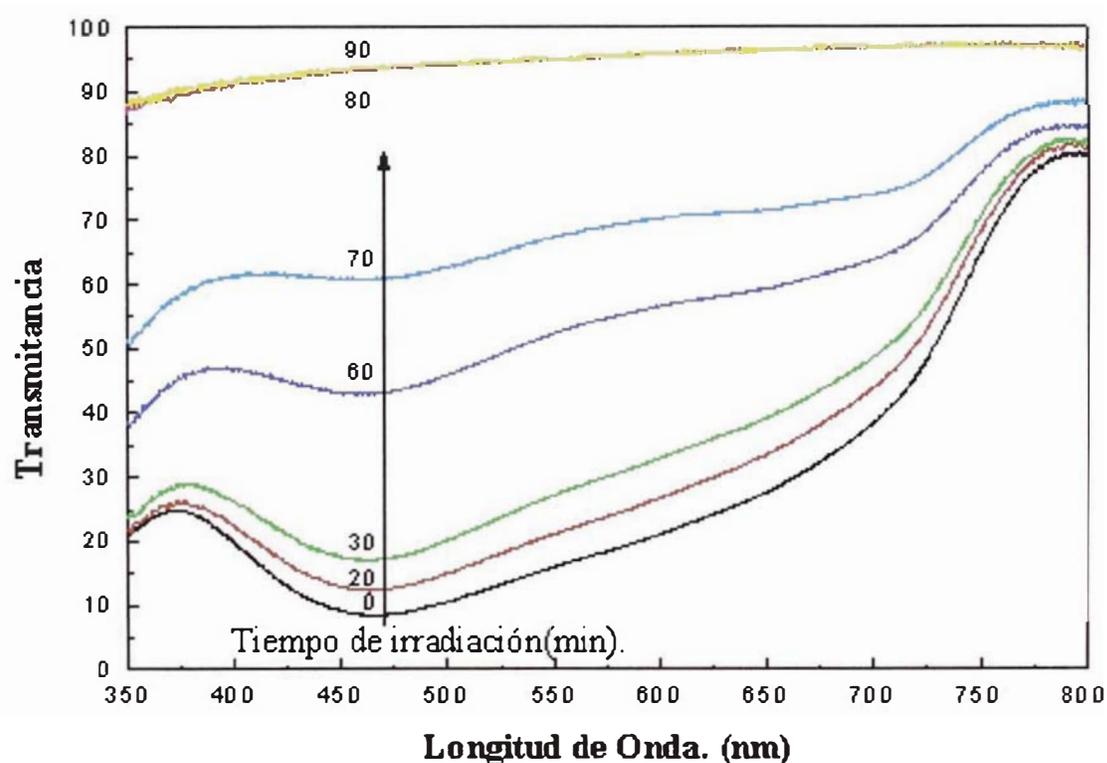


Figura 4.12. Espectro de transmittancia de una solución coloreada irradiada con UV sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, obtenidas por tratamiento hidrotérmico a  $300^\circ\text{C}$ , correspondiente a la fase anatasa.

Los espectros de transmittancia muestran la mayor actividad fotodegradante en las partículas sometidas a  $300^\circ\text{C}$  de tratamiento hidrotérmico, con respecto a las otras partículas obtenidas a temperaturas diferentes.

La evaluación fotodegradante se expresan en la fig. 4.13, donde observamos la marcada diferencia de la eficiencia fotodegradante de las partículas obtenidas a 300°C, con respecto a las otras.

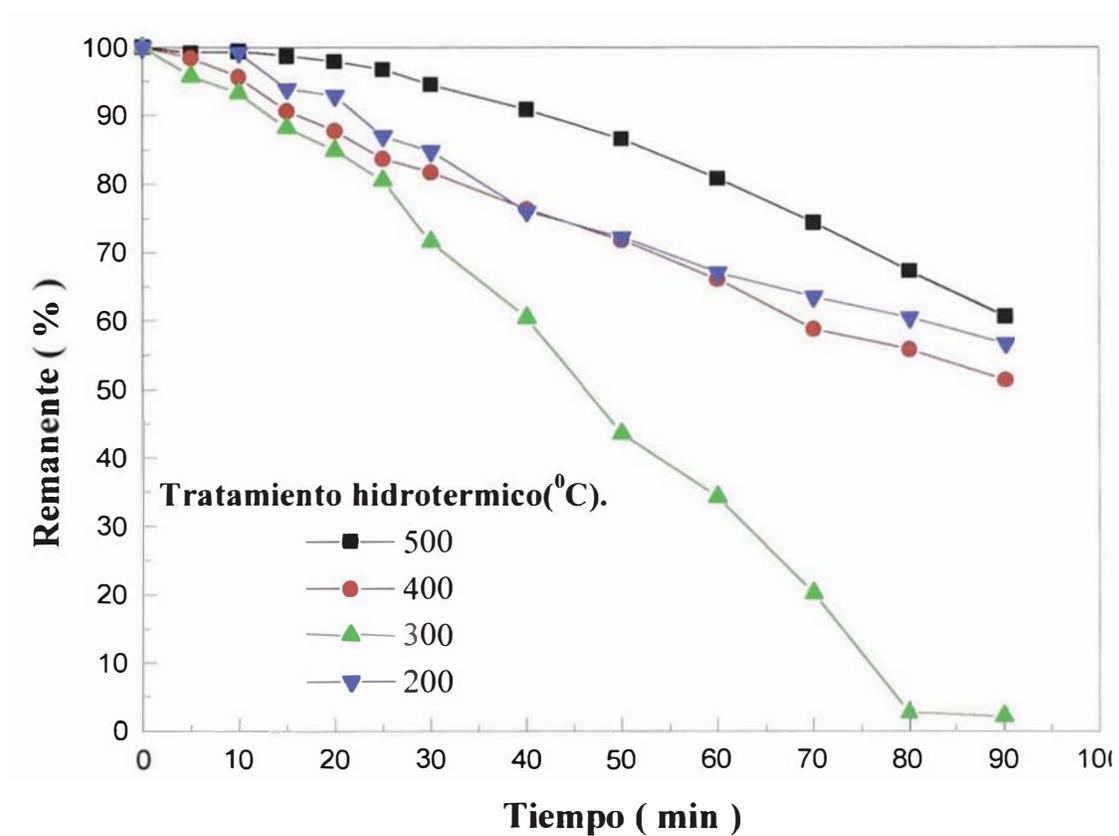


Figura 4.13. Muestra los porcentajes de remanente de colorante acuoso en función del tiempo de irradiación UV, para 180 mg/l de partícula de TiO<sub>2</sub> en suspensión, obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento hidrotérmico.

#### 4.4.2.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ CON TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO.

Trabajamos con diferentes concentraciones de las partículas obtenidas a  $300^\circ\text{C}$ . de tratamiento hidrotérmico las mismas que presentan una apreciable actividad fotodegradante sobre el colorante, según los resultados anteriormente mostrados. El sistema irradiado alcanza una temperatura de  $86^\circ\text{C}$ . después de 90min de irradiación UV, sus efectos así como los efectos de la luz UV son estudiados en la fig. 4.14(a).

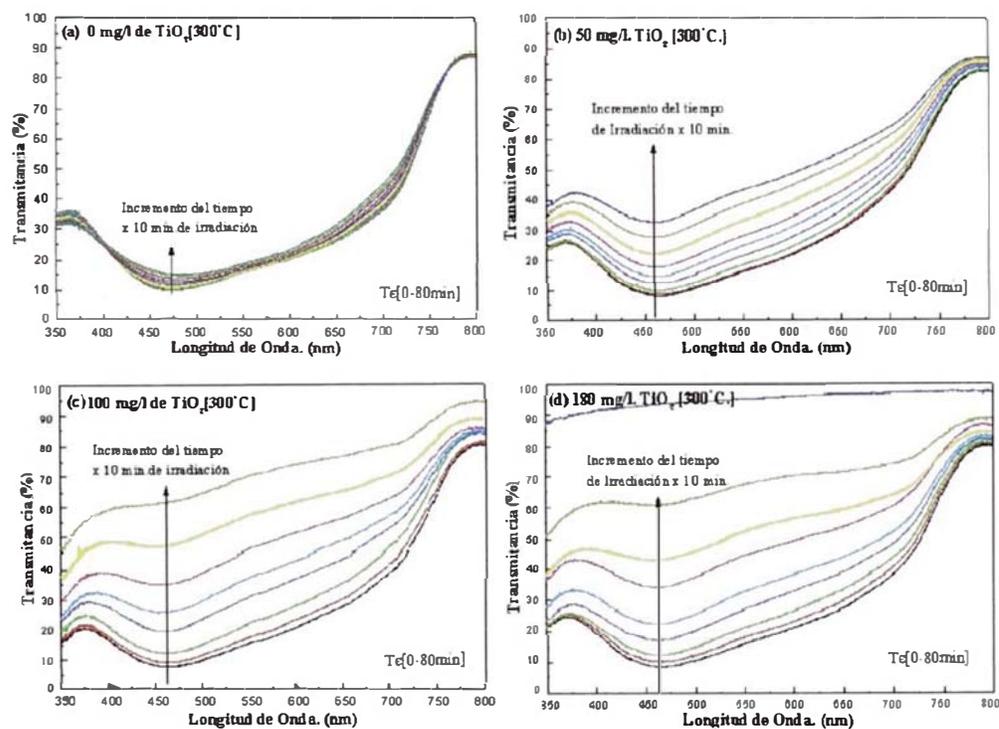


Figura 4.14. Espectros de transmitancia mostrando actividad fotodegradante de las partículas  $\text{TiO}_2$ , en diferentes concentraciones (g/l), sobre 2,5l. de solución coloreada  $3,4 \cdot 10^{-5}$  M.

Los espectros de transmitancia de la fig. 4.14 (b) y (c), pertenecientes a las soluciones coloreadas conteniendo diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  en

suspensión, partículas que fueron obtenidas a 300°C de tratamiento hidrotérmico; nos muestran un incremento de la degradación del colorante con la concentración de las partículas de TiO<sub>2</sub>. Así mismo mediante las pruebas realizadas determinamos que la concentración mínima necesaria para obtener la degradación del colorante textil es 180mg/l, como se muestra en la fig. 4.14 (d). La evaluación fotodegradante, se observa en los gráficos de remanente en función del tiempo de irradiación expresados en la fig. 4.15, donde observamos que la mínima concentración necesaria para la fotodegradación del colorante en medio acuoso con ~100% de eficiencia, es de 180 mg/l, los cuales se indican con 0% de remanente después de los 80 min. de irradiación, según se muestra en la fig. 4.15.

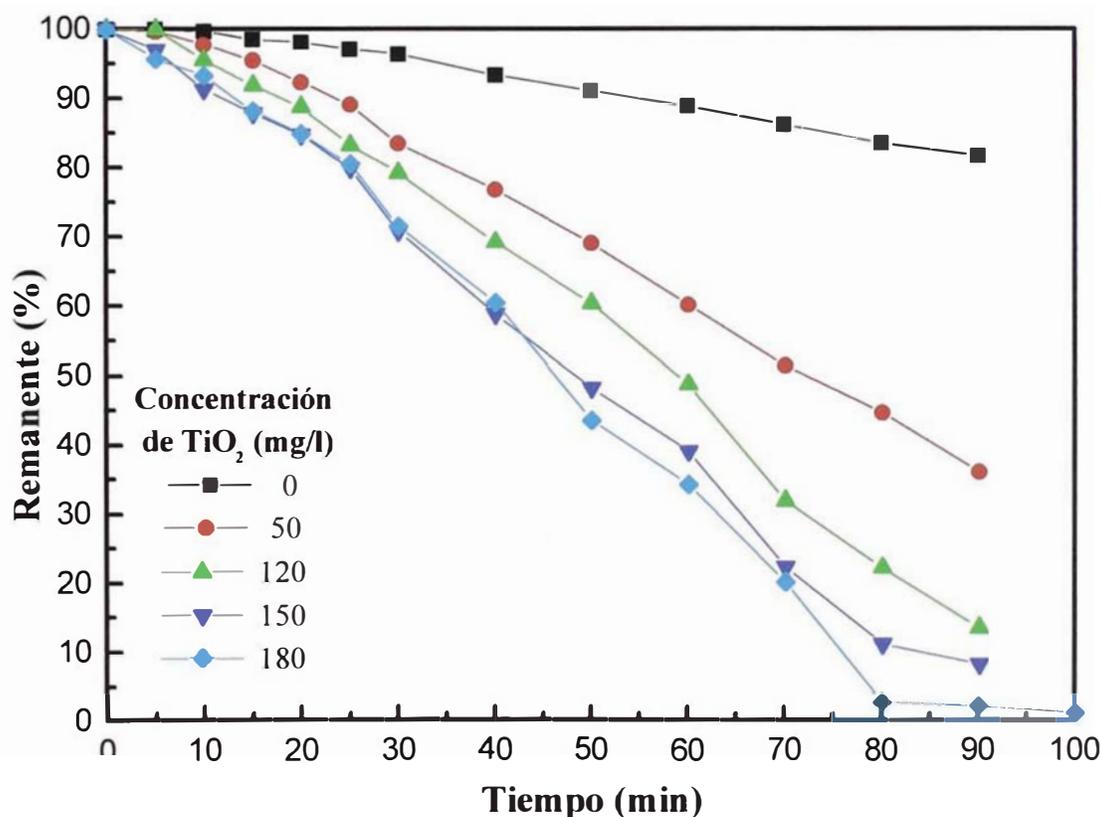
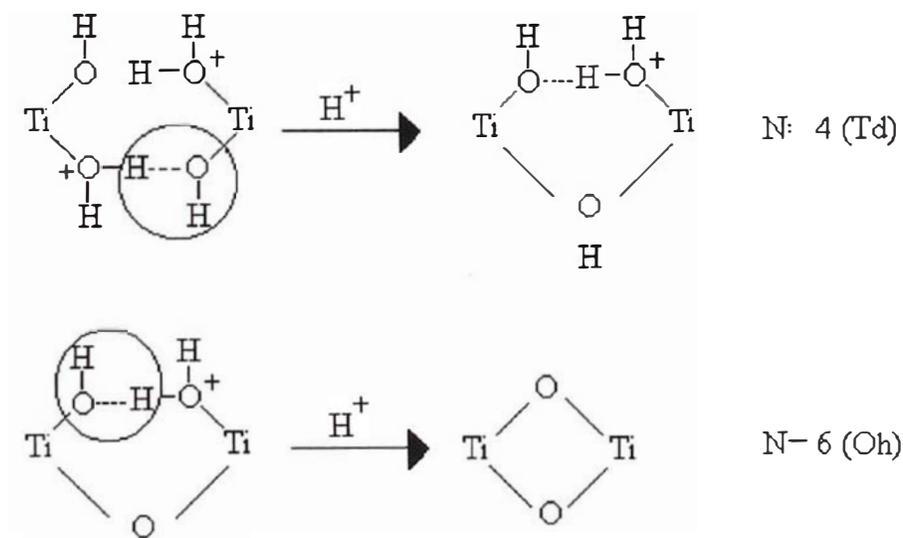


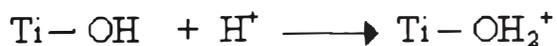
Figura 4.15. Muestra los porcentajes de remanente de colorante acuoso en función del tiempo de irradiación UV, en diferentes concentraciones (mg/l) de TiO<sub>2</sub> con tratamiento hidrotérmico a 300°C.

## 5. DISCUSIÓN

La razón de la utilización del isopropóxido de titanio se debe a la elevada reactividad del precursor, debida a la carga parcial  $\delta \ll 0$  de los ligandos alcoxo (Tabla 1.6), a los orbitales  $d^0$  vacíos del titanio (IV) y al potencial iónico alto del metal, que promueven las reacciones de hidrólisis y condensación. Desde que la reacción involucra un mecanismo asociativo con la transferencia protónica durante el estado de transición, la cinética de reacción depende del metal  $d^0$  y del medio ácido; el carácter ácido del metal titanio labiliza la ruptura del enlace H-O favoreciendo la transferencia protónica durante el estado de transición, con cinéticas rápidas de reacción en un medio ácido, como el nuestro. El mecanismo de olación se lleva a cabo con la expansión coordinativa del titanio (de  $N=4$  a  $N=6$ ), con formación de grupos puente hidroxilo, debido al gran tamaño del Ti(IV) y la disponibilidad de los orbitales  $d^0$ , que promueven la expansión coordinativa.

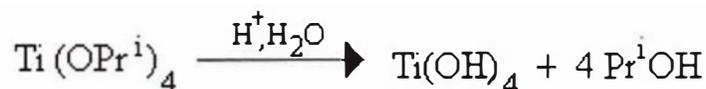


Con partículas protonadas de dióxido de titanio, en medio ácido [34].

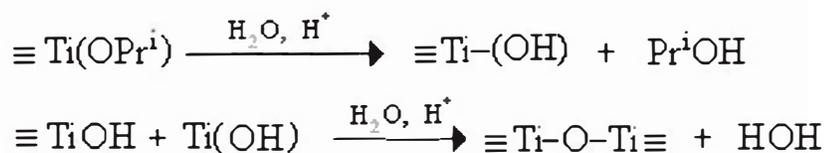


De acuerdo a la tabla 1.6, del modelo de cargas parciales, la cinética de reacción se incrementa debido a la fácil protonación de los ligandos hidroxilo, que lleva a distribuirse las cargas parciales labilizando el enlace Ti-O, sin embargo el exceso produce el efecto contrario, promoviendo la formación de buenos grupos salientes  $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ , pero un pobre agente nucleofílico ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que secuencie las sucesivas reacciones de condensación, el uso de ácidos orgánicos con frecuencia modifica el producto final de reacción, en efecto el ácido acético forma hexámeros de anillos puentes oxo por ejemplo;  $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$  [36].

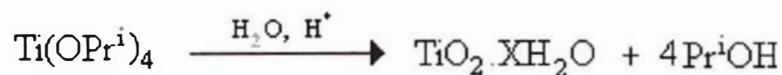
La elevada reactividad del isopropóxido de titanio, el exceso de agua (8,33 mol agua es a 0.08 mol de isopropóxido), y el medio ácido promoverían la hidrólisis completa, según la reacción:



Las partículas obtenidas vía sol-gel involucra un proceso secuencial de hidrólisis y condensación:



Con formación del producto altamente condensado de dióxido de titanio.



Otro factor importante a considerar es el tamaño de ligando que influye en la naturaleza del producto condensado; si el ligando es un grupo isopropoxi, como es nuestro caso, se forma un producto altamente condensado en forma de precipitados, de igual modo el solvente influye en la naturaleza del producto obtenido, esto es, cuando el solvente usado es agua se forman diferentes

productos que dependen de la concentración empleada; cuando la concentración es elevada, como es nuestro caso, se obtienen precipitados, y cuando se disminuye se obtiene geles o soles estables; evidencias experimentales con solventes no polares apróticos como el n-heptano [37] determinan la formación del gel, con formación de oligómeros que se enlazan vía puentes alcoxi [20].

El proceso de densificación y eliminación de moléculas de agua por efecto de la temperatura durante el baño maria, promueve la formación de un gel, las partículas probablemente se constituyen por un proceso de agregación que al crecer se desestabilizan y forman el precipitado blanquecino de partículas protonadas, la ausencia de contraiones en la doble capa probablemente también contribuyen a la desestabilización de las partículas. Probablemente el mecanismo de formación de partículas siga la propuesta de Iler [21], fig 1.12 desde que el butóxido de titanio, con ligandos más grandes que el isopropoxi, forman soles estables, nos den un indicio de que probablemente se constituyan primero como oligómeros para constituirse finalmente en agregados de partículas, como observamos por MEB.

De los resultados de espectroscopía infrarroja, obtenemos el producto altamente condensado de dióxido de titanio con cierto grado de hidratación el que se evidencia en los espectros infrarrojos con vibraciones “stretching” O-H a  $3185\text{ cm}^{-1}$  y a  $3510\text{ cm}^{-1}$ ; debido al agua ocluida, y a grupos OH (Ti-OH), y vibraciones “bending” del agua [38] a  $1620\text{ cm}^{-1}$ ; con superficies menos hidratadas e hidroxiladas al elevar la temperatura, las cuales decrecen a  $900^{\circ}\text{C}$  por pérdida de grupos hidroxilo. Mediante los espectros infrarrojos observamos además de las vibraciones “stretching” Ti-O [32,38] por debajo de  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

De los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X, observamos la naturaleza cristalina de las partículas de dióxido de titanio, y el aumento del tamaño de grano cristalino a medida que se eleva la temperatura (Tabla 4.2); dicho comportamiento se observa con las partículas obtenidas sin y con tratamiento hidrotérmico. De igual modo, identificamos la transición de fase anatasa-rutilo correspondientes al dióxido de titanio, de las partículas obtenidas sin y con tratamiento hidrotérmico, en el rango de 400 y 500°C, con la fase anatasa por debajo de los 400°C.

Según se muestra en la tabla 4.1 a 500°C con tratamiento térmico, la fase rutilo alcanza el 47% de abundancia, mientras que con tratamiento hidrotérmico el porcentaje solo alcanza el 6% en las partículas con presencia además de un pequeño porcentaje de broquita, esto es debido a que las partículas con tratamiento hidrotérmico sufren un proceso de recristalización controlado.

Mediante las pruebas de actividad fotodegradante UV/TiO<sub>2</sub> sobre el colorante “Negro Hispamín” en medio acuoso con partículas de dióxido de titanio, encontramos que solo las partículas con tratamiento hidrotérmico muestran una apreciable actividad fotodegradante, y de ellas las mejores son las partículas obtenidas a 300°C, fig. 4.11 y fig. 4.13. Desde el punto de vista termodinámico las partículas con tratamiento térmico constituyen estructuras cristalinas defectuosas con gran densidad de defectos puntuales los cuales promueven la recombinación electrón-hueco y que explicaría el pobre comportamiento fotocatalítico, mientras que el tratamiento hidrotérmico proporcionan estructuras con baja densidad de dislocación en cierta medida con perfección de los constituyente cristalinos. Esto parece ser corroborado con la forma mas definida que presentan los picos de absorción infrarrojos Ti-O de las partículas preparadas por tratamiento hidrotérmico. Otra observación interesante es la mayor aglomeración observada en las partículas por tratamiento térmico, que se hace

evidente en las micrografías MEB (fig. 4.6), con la reducción respectiva del área superficial, lo cuál disminuye la actividad fotodegradante. La actividad fotodegradante de las partículas sintetizadas por tratamiento hidrotérmico no es la misma para todas las partículas tratadas a diferentes temperaturas, como se observa en los porcentajes de remanente, fig. 4.12. La influencia de la fase broquita parecen ser despreciables en los resultados de fotodegradación debido a sus porcentajes pequeños de abundancia.

Considerando que el rutilo y la anatasa tienen sus ejes de oxidación en la misma posición energética (fig. 1.10). (poseen igual poder oxidante). La reducida actividad fotocatalítica del rutilo presumiblemente se deba a que los electrones generados por fotones o fotogenerados en la anatasa son más energéticos que en el rutilo, con potenciales de reducción que fácilmente promueven la formación de radicales hidroxilo[18] en la interfase del medio acuoso y en presencia de oxígeno (ec. 2 y ec. 5 en 4.4) el cuál influye de modo dramático en la fotodegradación del Negro Hispamín CA.

De acuerdo a los resultados presentados podemos ver la gran actividad fotodegradante de la anatasa, que lo convierte en un material potencialmente útil para el tratamiento de aguas; los resultados obtenidos revelan su influencia en la fotodegradación de colorantes azo (usado en la industria textil y responsable de la fuerte coloración de sus efluentes), concordante con las innumerables publicaciones referente al dióxido de titanio en la fotodegradación de compuestos orgánicos tales como las tiaminas[38], etileno [39], ácido malónico [40] y otros. Las partículas fase rutilo con poca actividad fotocatalítica son poco trascendentes para nuestra aplicación, lo cuál esta de acuerdo con lo anteriormente reportado [42,43], sin embargo las modificaciones del rutilo con Pt [44], o soportados por un sustrato conductor y sometidos a un potencial

anódico[45], pueden mejorar su actividad fotocatalítica.

Por rayos X (tabla 4.2) se detecta la cristalización de la fase anatasa, de las partículas preparadas con tratamiento hidrotérmico, y los picos infrarrojos del enlace Ti-O (fig. 4.2) al aumentar la temperatura, lo cuál disminuye la recombinación y explican el mayor efecto fotocatalítico de las partículas anatasa observadas por tratamiento hidrotérmico a 300°C, frente a las obtenidas a 200°C. Sin embargo este aumento en la temperatura, involucra un incremento en el tamaño de partícula (fig. 4.7), con la consiguiente reducción del área superficial y que explicaría la reducción de la actividad fotocatalítica en la fase rutilo a 500°C, un material con poca actividad fotocatalítica [42,43].

De acuerdo a nuestros resultados, la temperatura determina la fase en el TiO<sub>2</sub>, anatasa a temperaturas inferiores a 400°C y rutilo a temperaturas mayores, a pesar de que ambas estructuras son tetragonales, presentan parámetros que las diferencian como son: los parámetros de red, distancias interiónicas, simetría, y tamaño de “band gap”.

Si bien es cierto un parámetro importante para evaluar la actividad fotodegradante del material es el tamaño del “band gap”, los resultados experimentales obtenidos demuestran además la influencia del tamaño de partícula o área superficial, y el efecto del tratamiento hidrotérmico, los cuales en conjunto determinan la eficiencia de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSIONES

- Hemos sintetizado partículas de dióxido de titanio mediante el proceso sol-gel, mediante hidrólisis ácida del isopropóxido de titanio, en exceso de agua, obteniendo un producto altamente condensado de dióxido de titanio, siguiendo probablemente, un mecanismo de olación.
- Las partículas sometidas a tratamiento térmico presentan poca actividad fotocatalítica en comparación con las partículas sintetizadas con tratamiento hidrotérmico, esto probablemente se deba a la mayor aglomeración de las partículas sintetizadas con tratamiento térmico, observadas por MEB. Así mismo, la decreciente actividad fotocatalítica, a altas temperaturas, se deba probablemente a procesos consecuentes de sinterización con la disminución del área superficial efectiva de las partículas de dióxido de titanio, la que determina la poca eficiencia fotocatalítica de las partículas de dióxido de titanio.
- Mediante las pruebas fotocatalíticas se logró degradar el colorante “Negro Hispamín” en solución acuosa utilizando partículas de dióxido de titanio irradiadas con luz ultravioleta. Las partículas con mejor actividad fotocatalítica son las correspondientes a la fase anatasa de aproximadamente 50 nm, y un tamaño de grano cristalino de 7 nm.

## 7. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.

Se ha logrado degradar un colorante industrial mediante la fotocatalisis; si embargo es necesario un análisis mas detallado de los productos intermediarios de la reacción, así como del momento en que se llega a la completa mineralización del contaminante.

Hemos logrado obtener partículas fotodegradantes de  $\text{TiO}_2$  a partir de reactivo isopropóxido de titanio, y las evidencias experimentales muestran una atractiva técnica de purificación de aguas contaminadas con colorantes azo, sin embargo la catálisis heterogénea con partículas en suspensión podría representar una operación difícil de separación del agua, debido al tamaño de las nanopartículas. La fabricación de películas fotocatalíticas fijadas sobre varios materiales soporte (vidrios, cuarzo, metales) pueden ser una alternativa de solución a este problema.

De igual modo, la investigación en el campo de la fotocatalisis usando partículas semiconductoras de dióxido de titanio, se puede orientar a la modificación de las partículas; desde la composición, los recubrimientos metálicos, dopaje con metales de transición, y sensitización con colorantes que incrementen la eficiencia cuántica, y la absorción de la luz visible, a través de esquemas que prolongan la separación de carga y retarden la recombinación después de la fotoexcitación, y que utilicen la luz del espectro visible en lugar del UV.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. L. Solís. "*Physical characterization and gas-response studies of stannous tungstate*". PhD Thesis. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú. September. (1997).
2. L. F. Reyes. "*Estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado*". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú. Agosto. (2000).
3. H. A. Alarcón. "*Obtención de películas delgadas de óxido de tungsteno vía el proceso sol-gel*". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú. Agosto. (1998)
4. A. M. Medina. "*Síntesis y caracterización de películas de óxidos de tungsteno con adición de fósforo y estaño, aplicación como materiales electrocrómicos*". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú. Enero. (1998).
5. H. Zollinger. *Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publishers. New York. (1987).
6. R. W. Matthews. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Kluwer Academic publishers. Netherlands. (1991). 427-449.
7. J. F. Shackelford. "*Ciencia de materiales para ingenieros* " Prentice Hispanoamericana. S.A. 3ra. ed. New York. (1992). 62.
8. L. Smart, E. Moore." *Química del estado sólido. Una introducción*". Addison-Wesley Iberoamericana. México. (1995). 29, 75-78.
9. A. J. Nozik. *Elsevier science publisher B.V. USA*. (1993). 39-43.
10. K. V. Shalímovar. "*Física de los semiconductores*". Mir Moscú. (1995). 249-252.
11. L. Landau, A. Ajiezt, et al. "*Curso de física general*". Mir Moscú. 3ra. ed. (1984). 334-336.

12. A. P. Alivasatos. *Science*. Vol. 271. (1996). 933-935.
13. D. G. Wiesler, M. F. Toney, M. G. Samant, O. R. Melroy. *Surface Science*. Vol. 268. (1992). 57-72.
14. N. Serpone, R.F. Khairutdinov. *Studies in surfaces science and catalysis*. Vol. 103. (1996). 419.
15. H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid y F. Lévy. *Solid state communication*. Vol. 87. No 9. (1993). 847-850.
16. B. M. Yavorski, .A. Detlaf. "*Manual de física*". Mir. Moscú. 2da ed. (1977). 58.
17. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Editores). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH. Vol. 4. (1997). 2111.
18. D. M. Blake, J. Webb, C. Turchi, y K. Magrini. *Solar Energy Materials*. Netherlands. Vol. 24. (1991). 585-588.
19. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *In TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, fundamentals and application*. editado por A. Donald, Kitamura, N. Tamaki (BKC, Tokyo, Japan, 1999).
20. A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phy. Chem.* 29. (1978). 189.
21. C. J. Brinker, G. W. Sherer. "*Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*". Academic Press, INC. United States of America. (1990).
22. J. L. Margrave. *Rice University*. Communication Private.
23. J. J. Gilman. "*The art and science of growing crystals*". John Wiley & Sons, Inc., New York. (1966). 231-232. 416.
24. R. K. Dwivedi, J. Mater. *Science Letter*. Vol. 5. (1986). 373.
25. S. R. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press. New York. (1978). 93.
26. Manual del equipo. Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotometer 8300.

27. B. D. Cullity. "*Elements of x-ray diffraction*". Ed. Addison-Wesley Publishing company. INC. (1978). 281.
28. M. J. Yacaman y J. Reyes. "*Microscopía electrónica una visión del microcosmos*" CONACYT. México. (1995).
29. C. N. Rao, et al. "*Espectroscopia ultravioleta y visible*". Alambra, S. A. España. (1970). 1-4, 19-27.
30. M. Hesse, H. Meier, et al. "*Métodos espectroscópicos en química orgánica*". Síntesis. España. (1995). 45, 55.
31. *Instruction Manual. RS Series Spectrophotometric Systems. Versión 90.4* May 20. (1991). 18.
32. T. López, E, Sánchez, P. Bosch, Y. Meas, and R, Gomez. *Materials chemistry and physics*. México. Vol. 32. (1992). 141-152.
33. R. López. A. Gutarra. *Tecnia, Revista Técnico-Científico*. Publicación de la Universidad Nacional de Ingeniería. Vol. 1. (2000). 83.
34. Kirk-Othmer. "*Enciclopedia de tecnología química*". México. Vol. 5. (1962). 291-293.
35. M. A. Blesa, A. D. Weiz, P.J.Morando, J. A. Salfity, G. E. Magaz, A. E. Regazzoni. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 196. (2000). 31-63.
36. Y. Li, L. Wang. "*Semiconductor nanocluster. Studies in surfaces science and catalytic*". Vol. 103. (1996). 391-415.
37. D. P. Birnie III, N. J. Bendzko. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 59. (1999). 26-35.
38. K. M. S. Khalil. T. Baird. M. I. Zaki. A. A. El-Samahy. A. M. Awad. *Colloids and surfaces*. Vol. 132. (1998). 31-44.
39. M. R. Dhananjeyan, R. Annapoorani, S. Lakshmi, R. Renganathan. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol. 96. (1996). 187-191.
40. X. Fu, L. A. Clark, W. A. Zeltner. M. A. Anderson. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol. 97. (1996). 181-186.
41. Y. Inel, A. Neren O. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol.96.

- (1996). 175-180.
42. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itahaya. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 58. (1985). 2015.
  43. V. Augugliario, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pellizeti, *Toxicol. Environ. Chem.* Vol. 16. (1988). 89.
  44. L. Kruczynski, H. D. Gesser, C. W. Tuner, E. A. Speers. "*Nature*". Vol. 291. (1981). 399.
  45. J. M. Rodriguez. "*Sputter deposited titanium oxide films for photoelectrochemical water purification*". PhD Thesis. National University Of Engineering Faculty Of Science. (2000).
  46. R. Silverstein. "*Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*". Diana. México. (1996). 108-110.
  47. J. Castells, F. Camps. "*Tabla para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*". Alambra Longman. Madrid. (1976). I-85, I-120.
  48. M. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solís, E. Olsson, A. Hagfeldt, C. G. Granqvist. *Journal Physics and Chemistry.* Vol. 104. (2000). 8713.
  49. T. Moeller. "*Inorganic Chemistry*". Jhon Wiley & Sons, INC. New York. London. (1952).133.
  50. J. Huheey. "*Química inorgánica. principios de estructura y reactividad*". 2da ed. Harla. México. (1978). 300, 358.
  51. G. S. Mankú. "*Principios de química inorgánica*". Mac Graw-Hill. México. (1990).128.
  52. Cotton, Wilkinson. "*Principios de química Inorgánica básica*". ed. Limusa. Noriega Editores. México. (1996). 56-57.
  53. J. Angenault. "*Diccionario enciclopédico de química*". México. 1era ed. (1998).
  54. B. M. Yavorski, A. Detlaf. "*Manual de física*". Mir Moscú. 2da. ed. (1997). 58.