

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA



Casa abierta al tiempo

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS  
DE TITANIO Y CIRCONIO Y SU APLICACIÓN  
POTENCIAL EN FOTOCATÁLISIS.

TESIS QUE PRESENTA

MARIA DEL ROSARIO ENRIQUEZ ROSADO

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESORES

DR. TOMAS VIVEROS GARCÍA

DR. ALBERTO SORIA LÓPEZ

MÉXICO, 1998.

# AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la UAM-Iztapalapa. Quiero agradecer a todas las personas que contribuyeron a su desarrollo.

En particular, agradezco

A los doctores Tomás Viveros y Alberto Soria el apoyo irrestricto en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (Beca 72262) así como por el financiamiento al proyecto 400200-5-4472A.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el financiamiento mediante el proyecto IMP 95-03-III.

A la Dra. Patricia Quintana Owen del Departamento de Física del Cinvestav-Mérida.

Al Dr. Nikola Batina del Departamento de Química de la UAM-I por el trabajo de Microscopía de Fuerza Atómica.

A Victor H. Lara por todo el tiempo invertido en la caracterización por rayos X de los óxidos sintetizados.

Y por supuesto...

Mi agradecimiento a los especialistas en Ing. Química: Gustavo Pérez, José Pacheco, Enelio Torres, José Escobar, Esiquio Ortiz y Héctor López Arjona.

A mis compañeros de maestría: Irmene, Roberto, Epix, Misael y Arturo, a los de laboratorio: Hugo y Javier y a los Stapolbianos por todo lo compartido.

Rosario Enríquez

México, D. F., septiembre 4 de 1998.

# INDICE

	Pag.
<b>1. Introducción.</b>	1
Objetivos	3
<b>2. Antecedentes</b>	4
2.1. Fotocatálisis	4
2.1.1. Compuestos degradados mediante fotocatálisis heterogénea.	6
Influencia de varios parámetros en la velocidad de reacción.	8
2.1.2. Fotocatalizadores.	9
2.2. Método Sol-Gel.	14
2.2.1. Naturaleza del Metal.	15
2.2.2. Estructura Molecular de los Alcóxidos Precursores.	16
2.2.3. Papel del Catalizador.	16
2.2.4. Tasa de Hidrólisis.	17
2.2.5. Solvente.	18
2.2.6. Obtención de Oxidos Mixtos por el método Sol-Gel.	19
2.2.7. Proceso de Recubrimiento por inmersión	19
<b>3. Obtención de Soles de TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Mixtos.</b>	22
3.1. Generalidades.	22
3.2. Procedimiento Experimental.	23
3.2.1. Método de Preparación de Soles.	23
3.2.2. Métodos de Caracterización.	25
3.3. Resultados.	25
3.3.1. Tamaño de partícula en los soles puros de TiO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub>	25
3.3.2. Tamaño de partícula en los soles mixtos TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	29
3.3.3. Estabilidad de los soles de óxidos puros y mixtos.	31
3.3.4. Resumen del Capítulo.	33
<b>4. Películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	35
4.1. Generalidades.	35
4.2. Procedimiento Experimental.	36
4.2.1. Método de Preparación de Películas.	36
4.2.2. Métodos de Caracterización	38
4.3. Resultados.	39
4.3.1. Películas de TiO <sub>2</sub> . soles precursores con relación ROH/Ti = 100.	39
4.3.2. Películas de TiO <sub>2</sub> . soles precursores con relación ROH/Ti = 50.	47
4.3.3. Películas de óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (50%/50%).	56
4.3.4. Películas de óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (92%/8% mol).	64
4.4. Resumen del Capítulo.	68
<b>5. Obtención de Polvos de TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	70
5.1. Generalidades.	70
5.2. Procedimiento Experimental.	71
5.2.1. Método de Preparación de Polvos.	71
5.2.2. Métodos de Caracterización.	72

5.3. Resultados.	73
5.3.1. Sistema de Óxidos Puros TiO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> .	73
5.3.1.1. Comportamiento Térmico.	73
5.3.1.2. Características Estructurales.	75
5.3.1.3. Propiedades Microestructurales.	76
5.3.2. Sistemas Mixtos TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	80
5.3.2.1. Comportamiento Térmico.	80
5.3.2.2. Características Estructurales.	82
5.3.2.3. Propiedades Microestructurales.	83
5.3.2.4. Area Superficial.	87
5.4. Resumen del Capítulo.	88
6. <b>Degradación Fotocatalítica de Naranja de Metilo.</b>	89
6.1. Generalidades.	89
6.2. Procedimiento Experimental.	90
6.2.1. Materiales.	90
6.2.2. Fotoreactor.	91
6.2.3. Procedimiento.	91
6.2.4. Métodos de Caracterización.	92
6.3. Resultados.	92
6.3.1. Decoloración dei Naranja de Metilo	92
6.3.1.1. TiO <sub>2</sub> (P25, Degussa).	93
6.3.1.2. Oxidos Mixtos TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> .	94
6.3.2. Degradación de Naranja de Metilo.	97
7. <b>Resumen de Resultados y Conclusiones.</b>	100
8. Bibliografía.	102

## RESUMEN

---

Este trabajo tuvo por objetivo la preparación de  $\text{TiO}_2$  y de la mezcla  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  por el método sol-gel y su evaluación como catalizadores en un proceso fotocatalítico de degradación de compuestos orgánicos. Los materiales fueron producidos como polvo y como película adherida a vidrio pyrex, utilizando en la obtención de estas últimas, la técnica de recubrimiento por inmersión.

Las películas resultantes fueron caracterizadas por Microscopía de fuerza atómica (MFA) y difracción de rayos x (DRX) con dispositivo de haz rasante; y en el caso de los polvos, la caracterización se llevó a cabo por DRX, la función de distribución radial (fdr), fisorción de Nitrógeno y gravimetría térmica. Los materiales fueron probados en la reacción de degradación del naranja de metilo ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ), la cual fue seguida por fotospectrometría y análisis de carbono orgánico total.

Para la producción de estos óxidos, las composiciones molares Ti:Zr de los soles precursores de polvos y películas fueron 50% Ti/50%Zr y 92% Ti/8%Zr. Se siguió la estabilidad y el tamaño de partícula de estos soles por dispersión de luz. Se observó un comportamiento exponencial de crecimiento de las partículas en los soles de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ROH}/\text{Ti}=50$ ) y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50/50) y la estabilidad observada siguió la tendencia  $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50/50)  $\gg$   $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8).

Los polvos obtenidos presentaron un aumento de la estabilidad térmica respecto a la titania sola así como una diferencia en la estructura cristalina: Para  $\text{TiO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  la fase cristalina es anatasa, estructura que se conserva hasta  $700^\circ\text{C}$  en los óxidos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8). A esta misma temperatura, la fase cristalina observada en los óxidos mixtos de relación equimolar es  $\text{ZrTiO}_4$ .

Estos polvos fueron probados fotocatalíticamente y se encontró una mayor actividad en la muestra de referencia  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa). El comportamiento de los polvos obtenidos, en la decoloración fotocatalítica del naranja de metilo fue  $\text{TiO}_2$  P25 (70% anatasa)  $\gg$   $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8,  $500^\circ\text{C}$ , anatasa)  $>$   $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8,  $700^\circ\text{C}$ , anatasa)  $>$   $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50/50,  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ).

---

En el caso de las películas se observa una fuerte adherencia al pyrex, son delgadas y transparentes y presentan una mezcla de estructuras cristalinas - en el caso de la películas de titania y de los óxidos mixtos 92/8- entre las que se encuentra la fase anatasa. De estos resultados surge la propuesta de evaluar las propiedades fotocatalíticas de las películas y de esta forma evitar el uso de reactores en suspensión que involucran una etapa de separación del catalizador, lo que incrementa el costo global de la fotocatalisis como proceso de degradación.

# 1. INTRODUCCION

---

El deterioro paulatino del medio ambiente ha llevado a diversas disciplinas a buscar soluciones para los diferentes tipos de problemas presentados, así, en el caso de la contaminación del agua, los métodos de purificación existentes ya sean físicos, químicos ó biológicos, presentan limitaciones inherentes a su aplicabilidad, eficiencia y costo. Los procesos físicos como la adsorción o la precipitación, por ejemplo, transfieren de fase los contaminantes, es decir, no existe una eliminación real del problema; por otro lado, en la oxidación biológica aeróbica aún cuando existen efluentes que son degradados completamente, presenta problemas cuando el efluente es recalcitrante a la biodegradación ó tóxico para el biocultivo<sup>1</sup>. Como ejemplo de este tipo de contaminantes se encuentran los pesticidas, herbicidas y algunos polímeros solubles en agua. En el caso de los métodos de oxidación química, es posible que se presente mineralización de las moléculas orgánicas (conversión de todos los átomos de carbono presentes a CO<sub>2</sub>), sin embargo, pueden existir velocidades de reacción lentas o moderadas, ó bien rápidas pero no selectivas, generando problemas con el costo del oxidante<sup>1</sup>.

Dentro de estos métodos químicos, ciertamente con limitaciones pero con muchas ventajas se encuentra la fotocatalisis como una vía alterna a la degradación, sobre todo, de compuestos orgánicos a bajas concentraciones en efluentes líquidos ó gaseosos<sup>2-6,19,23</sup>. El método fotocatalítico es uno de los procesos de oxidación avanzada, en el cuál, un agente redox se activa en presencia de luz con longitud de onda en la región ultravioleta (UV). Dicho agente catalítico es un material semiconductor, generalmente TiO<sub>2</sub> en polvo, que permite mineralizar los compuestos orgánicos, es decir, degradarlos hasta CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y aniones (en el caso de compuestos orgánicos halogenados)<sup>2-4</sup>. Según algunos autores<sup>18, 19</sup>, la forma cristalina termodinámicamente viable en este proceso, es la anatasa, cualidad atribuida por presentar una barrera energética entre las bandas de conducción y de valencia de 3.2

eV<sup>2</sup>; dicha barrera puede ser superada por los electrones en presencia de la luz UV (380-390 nm).

El éxito de la degradación foto-oxidativa de compuestos orgánicos está basado en varios de los siguientes factores<sup>5</sup>:

- El proceso ocurre en condiciones normales de temperatura y presión.
- La oxidación del sustrato es completa a CO<sub>2</sub> en la mayoría de los casos y/o a otros compuestos intermediarios estables menos tóxicos.
- El catalizador no es muy costoso y, dependiendo del método de síntesis, puede llegar a haber una eficiencia catalítica alta.
- Los efluentes en condiciones extremas de pH no influyen negativamente en el proceso de detoxificación.

Sin embargo, el proceso fotocatalítico presenta varias desventajas entre las que se pueden mencionar las lentas velocidades de reacción y la pobre eficiencia del TiO<sub>2</sub> respecto al espectro solar<sup>2, 23-25</sup>. Debido a esto, se han propuesto catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopado con metales (Pd, Pt, Ag)<sup>22-24</sup> u otros óxidos semiconductores. Los sistemas de óxidos binarios estudiados han sido<sup>22-27</sup> TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> en los cuáles se aprovecharon las propiedades generadas debidas al reacomodo en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>. Estos últimos materiales fueron preparados por el método sol-gel, a diferentes condiciones de reacción.

La química del método sol-gel esta basada en reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos; estas reacciones pueden ser llevadas a cabo en solución acuosa ó en una solución con solventes, en condiciones ácidas ó básicas, permitiendo obtener materiales con alta área superficial y buena estabilidad térmica<sup>19,18</sup>.

Otra de las desventajas presentadas por el método fotocatalítico consiste en la recuperación del catalizador ya que generalmente se utilizan reactores en suspensión cuyo efluente debe pasar por una etapa posterior de separación del catalizador, incrementando el costo del proceso. En este punto, una solución es inmovilizar el catalizador de titania sobre un soporte que sea transparente a la radiación UV, lo cual



se puede llevar a cabo al depositar un precursor del óxido sobre una superficie de cuarzo ó de vidrio pyrex.

Para contribuir en el estudio de los fotocatalizadores, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  puro en forma de polvo y como película soportada sobre vidrio pyrex.

En primer lugar se estudia la estabilidad de los soles sintetizados (materiales simples y binarios), el crecimiento de partículas en estos sistemas y su relación con parámetros como la cantidad y tipo de solvente y la cantidad de ácido utilizado. Asimismo, se presenta el efecto de la concentración de los soles de titanía y óxidos mixtos en la deposición de películas además de la trascendencia de parámetros como la temperatura en el proceso de cristalización de los materiales resultantes.

Enseguida se exponen las características de los materiales en polvo producidos por el método sol-gel y su relación con las concentraciones de los precursores alcóxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Finalmente, se estudia el comportamiento fotocatalítico de los materiales puros y binarios sintetizados en la degradación/decoloración de soluciones de naranja de metilo; siendo esta molécula, un compuesto orgánico de fácil determinación en el curso de la reacción.

### 1.1. Los **OBJETIVOS** planteados en este trabajo son:

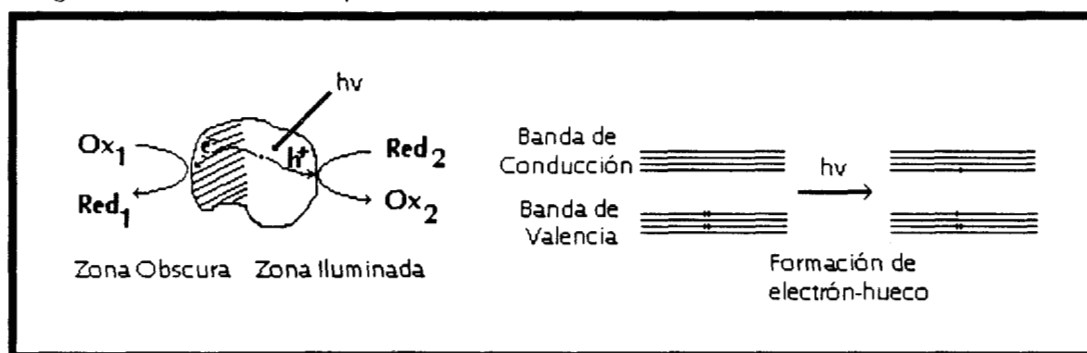
- Sintetizar y caracterizar películas de  $\text{TiO}_2$  y óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , adheridas en material transparente a la radiación UV. Para proponer como fotocatalizadores a estas películas, es necesario lograr materiales que por un lado cuenten con una adherencia, transparencia y espesor adecuados y por otro, posean características estructurales propias para la fotocatalisis.
- Sintetizar y caracterizar los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  en polvo por el método sol-gel estudiando particularmente, la distribución de los átomos en los materiales mixtos.
- Estudiar el comportamiento fotocatalítico de los materiales sintetizados en polvo en las reacciones de decoloración/degradación de naranja de metilo.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Fotocatálisis.

Los llamados procesos de oxidación avanzada están basados en la acción de un agente redox altamente reactivo que eventualmente lleva a una completa mineralización de todos los átomos presentes en un contaminante orgánico. Estos procesos comprenden métodos como la ozonación fotolítica y la fotocatalisis<sup>1</sup>; en este último, el agente redox (catalizador) es un material semiconductor que al interactuar con un fotón de energía mayor o igual a la que separa las bandas de conducción y valencia, se activa generando un par electrón (e<sup>-</sup>)/hueco (h<sup>+</sup>) (Fig. 2.1). En el proceso que se lleva a cabo en el semiconductor, un electrón de la banda de valencia (niveles energéticos llenos) se mueve a la banda de conducción (niveles energéticos mayores y vacíos)<sup>2,3,5</sup> Fig.2.1. De este par generado, el electrón presenta alta energía actuando como reductor y el hueco tiene un alto potencial de oxidación.

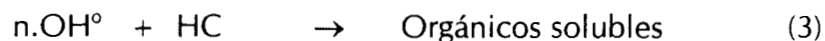
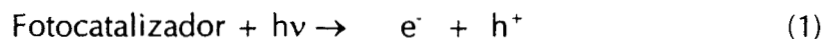
Fig. 2.1 Formación del par electrón - hueco en un semiconductor fotoexcitado.



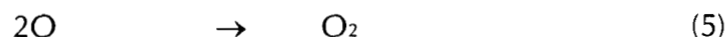
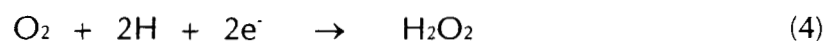
En general, para una degradación eficiente en medio acuoso, los compuestos orgánicos deben ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, donde su oxidación puede ocurrir directamente por la transferencia interfacial de electrones, o indirectamente, por la formación de radicales OH<sup>•</sup> resultantes de la disociación del agua. Los detalles del mecanismo dependerán de la fuerza de adsorción de los compuestos orgánicos, así como de los potenciales de oxidación del adsorbato y del

agua. El oxígeno debe estar también presente para actuar como aceptor de  $e^-$  y así completar eficientemente el consumo del par  $e^-/h^+$ .

En forma más específica, la oxidación fotoasistida involucra una secuencia de reacciones:



en agua y carbonatos



En la reacción 1 se produce un par  $e^-/h^+$  debido a la absorción de un fotón de energía mayor que la existente entre el espacio energético entre las bandas del fotocatalizador. El hueco oxida el agua hasta radicales hidroxilo  $\text{OH}^\circ$  y protones (reacción 2); el primero oxida a los hidrocarburos, HC, (reacción 3) y otros compuestos insolubles en agua a compuestos solubles en ella, tales como las cetonas, aldehidos, ácidos carboxílicos, etc.<sup>22</sup> Los electrones permanecen en el sólido después de la reacción 3 y pueden reaccionar con el  $\text{O}_2$  presente (reacción 4) ó bien recombinarse con otro hueco recién generado produciendo calor.

Lo anterior conlleva un detrimento en la eficiencia cuántica,  $\Phi$ , del proceso. Para una muestra dada de fotocatalizador  $\Phi$  está determinada por la competencia entre las reacciones de oxidación y reducción por un lado, y los procesos de recombinación por el otro. Por lo tanto, esta eficiencia depende de la fase del semiconductor, su área superficial, la química de su superficie, el nivel de impurezas de éste y el tamaño de partícula<sup>2</sup>.

### 2.1.1. Compuestos degradados mediante Fotocatálisis Heterogénea.

Entre los contaminantes cuya degradación fotocatalítica ha sido investigada, utilizando como catalizador  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa), solamente algunos compuestos como los clorofluorocarbonos o la 1,3,5-trihidroxi-triazina han resultado estables a este tipo de tratamiento<sup>13</sup>, lo cual en cierta forma era de esperarse ya que estos compuestos son conocidos por su pobre reactividad hacia cualquier compuesto oxidante. En contraste, los halogenoalcanos<sup>4</sup>, los halogenoalquenos<sup>4,8</sup>, los alcanos<sup>13</sup>, los ácidos alifáticos<sup>9,21</sup>, las aminas<sup>14</sup>, los alcoholes<sup>15</sup>, las cetonas<sup>13</sup> y varios compuestos aromáticos sustituidos<sup>3-5,9-13</sup> han sido destruidos mediante fotocátalisis heterogénea. Así mismo, los pesticidas<sup>13</sup> que presentan varias de las funcionalidades arriba mencionadas, además de grupos sulfatos y fosfatos, son degradados completamente por un tratamiento fotocatalítico.

En el caso de compuestos aromáticos como los clorobencenos, Ollis<sup>4</sup>, solo reportan la conversión de estas moléculas a otras como las quinonas sin lograr la mineralización total, sin embargo, mencionan otros estudios en los cuales los clorobencenos fueron degradados hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCl}$  debido, arguyen, a la mayor cantidad de oxígeno presente.

En este tipo de moléculas aromáticas sustituidas, los primeros intermediarios detectados corresponden a la hidroxilación del anillo bencénico<sup>3</sup>, en donde la orientación de esta reacción dependerá de la naturaleza de los sustituyentes; de esta forma, en clorofenoles y dimetoxibencenos, se ven favorecidas sus posiciones orto y para (con respecto al  $\text{OH}$  del clorofenol); al contrario de lo que ocurre en la benzamida y el nitrobenzénico, donde la hidroxilación se lleva a cabo en todos los sitios libres. Las reacciones que llevan a la desaromatización de estas moléculas son rápidas –respecto a la degradación total a  $\text{CO}_2$  de todos los átomos de carbono presentes– aún en el caso en que los sustituyentes sean desactivantes del anillo aromático; lo anterior fue observado en moléculas con sustituyentes como el  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  y  $\text{OCH}_3$ <sup>13</sup>.

Para moléculas cloradas, uno de los productos es el HCl; en las que contienen nitrógeno, los compuestos son mineralizados a  $\text{NH}_4^+$  y principalmente a  $\text{NO}_3$ , los iones amonio son relativamente estables y su proporción dependerá del grado inicial de oxidación y del tiempo de irradiación. Los contaminantes que contienen átomos de azufre son mineralizados a iones sulfato, los cuáles se adsorben al  $\text{TiO}_2$  inhibiendo la velocidad de reacción, que aún con este efecto, es aceptable<sup>3</sup>.

Existen otros compuestos que han sido utilizados como modelos para el estudio de diversos parámetros que afectan el proceso fotocatalítico y cuya desaparición es fácilmente mensurable. Este es el caso de colorantes como el Azul de Metileno<sup>12</sup> y el Naranja de Metilo<sup>10</sup>. El primero ha sido utilizado en el estudio del comportamiento de un reactor donde el catalizador  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) está soportado en fibra de vidrio, o bien, en la determinación del rendimiento cuántico de sistemas heterogéneos. El Naranja de Metilo sirvió como modelo para la propuesta de modelos cinéticos de degradación, estudiando las influencias de la transferencia de masa interna y externa, así como de distintos parámetros como la temperatura, la concentración del compuesto modelo, la estructura cristalina del catalizador, la velocidad de agitación, etc.

Tabla 2.1. Algunos contaminantes orgánicos tratados por fotocatalisis heterogénea

Compuesto	Mineralización/ Subproductos	Referencia
Cloroalcanos	Completa	4,9
Bromoalcanos	Completa	4
Dibromuro de Etileno	Completa	4
Clorobencenos	Parcial/quinona	4,9
Fenoles	Completa	5,17
Cresoles	Completa	5
Tricloroetileno	Completa	4,7,8
Acido acético	Completa	9,18
Acido-3-clorosalicílico	Completa	13,23
Rhodamina-6G	Completa	21
Etileno	Completa	4,22
Herbicida s-triazina	Parcial/Acido cianurico	3
Compuestos Volátiles	Orgánicos Completa	26

### 2.1.1.1. Influencia de varios parámetros en la velocidad de reacción<sup>3,10</sup>.

#### ◆ Masa del Catalizador.

La velocidad inicial de reacción se incrementa proporcionalmente con la masa del TiO<sub>2</sub> hasta una cantidad en la que existe una absorción completa de fotones. Específicamente, en la decoloración del naranja de metilo, la velocidad de reacción se incrementa cuando la concentración aumenta de 0 a 8 g/L, manteniéndose constantes en el rango de 8 a 24 g/L; arriba de esta última concentración se presenta un punto crítico en el cual la luz no penetra lo suficiente, existiendo una mayor dispersión de ésta además de un aumento en las colisiones entre partículas de catalizador. Lo anterior desarrolla un efecto negativo en la velocidad de reacción.

#### ◆ Efecto de la Concentración Inicial del Contaminante.

Las variaciones en la velocidad inicial de desaparición de contaminantes como el 3-clorófenol ó el naranja de metilo, obedecen el modelo de Langmuir-Hinshelwod

$$r_o = \frac{kKC_o}{1 + KC_o} \quad (6)$$

donde k es la constante de velocidad que depende de condiciones de reacción como la temperatura, la longitud de onda, el flux radiante, etc., y K es la constante de adsorción del reactivo considerado en competencia con el agua, sobre TiO<sub>2</sub>. Cabe aclarar que debido a las condiciones restrictivas en el uso del modelo de Langmuir-Hinshelwod, existen propuestas de cinéticas para la degradación de otros contaminantes.

#### ◆ Efecto de la Temperatura.

Algunos experimentos han mostrado que la variación de la velocidad inicial de reacción sigue la ley de Arrhenius en rangos de temperatura como el de 278-333K en el caso del 4-clorófenol o de 300-318K en el del naranja de metilo. Sin embargo, la energía de activación aparente es pequeña (5 y 18 KJ/mol respectivamente), lo que indica que las etapas de reacción activadas térmicamente, son despreciables. Esto

anterior, pareciera el efecto de la estructura del cristal sobre las propiedades fotocatalíticas del catalizador no ha sido bien distinguida.

Sin embargo, la lenta velocidad de reacción y la baja eficiencia de este catalizador con respecto al espectro solar ( $\approx 1-5\%$ )<sup>24</sup>, además, la implementación necesaria de una etapa adicional al proceso para la recuperación del polvo de  $\text{TiO}_2$  lo hace poco rentable.

Para la resolución del primer aspecto, se ha propuesto el mejoramiento del catalizador  $\text{TiO}_2$  introduciendo a la red cristalina de la anatasa otro óxido como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{ZrO}_2$ , o bien al depositar un metal como Pt o Pd sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ <sup>24,27</sup>.

Los autores de los artículos que hacen referencia a la modificación del  $\text{TiO}_2$  con otro óxido metálico coinciden en señalar que la etapa controlante en el proceso de fotodegradación reside en la competencia entre los procesos de recombinación del par  $e^-/h^+$  y su transferencia a los reactivos, concuerdan, además, en la utilización del método sol-gel para la obtención de sus materiales. Evidentemente cada proceso de obtención presenta características particulares. En general, la presencia de un óxido dopante en el  $\text{TiO}_2$  inhibe la transformación de fases cristalinas de anatasa a rutilo e incrementa el área superficial del sólido.

En particular, para Do y col.<sup>27</sup>, la elección de  $\text{WO}_3$  se debió a la posición relativa de la banda energética en el sistema acuoso  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  que origina que los electrones fotogenerados se transfieran a la banda de conducción de  $\text{WO}_3$  y los huecos sean acumulados en el  $\text{TiO}_2$ . Este proceso de separación, permite a los huecos oxidar a las especies  $\text{OH}^-$ , creando la especie activa oxidante  $\text{OH}^\bullet$  mientras los electrones presentes en la superficie del  $\text{WO}_3$  son transferidos al oxígeno adsorbido. En este sistema, la cantidad óptima del  $\text{WO}_3$  (3%) se encuentra dispersa y no en solución sólida con el  $\text{TiO}_2$  presentando una velocidad de degradación del 1,4-diclorobenceno 2 veces mayor que al utilizar  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa).

demuestra que en el tratamiento fotocatalítico pueden ser utilizadas condiciones ambientales de temperatura para la degradación de compuestos contaminantes.

#### ◆ Influencia del pH.

En rangos de pH de 1.3 a 7, la velocidad de reacción de la benzamida, nitrobenzeno y 3-clorofenol son casi independientes del pH, excepto para el 3-clorofenol. En este caso, la velocidad de reacción disminuye cuando el pH es inferior a 4. La ausencia de efectos marcados del pH es satisfactoria para el uso de este método de tratamiento de agua y representa una ventaja sobre los métodos biológicos. Una elevación del pH arriba de 10 causa un incremento en las velocidades de reacción puesto que existe un aumento en la velocidad de formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  de la reacción:  $\text{OH}^- + \text{p}^+ \rightarrow \text{OH}^\bullet$ . A estas condiciones básicas de pH, la carga superficial es negativa y en consecuencia, tiende a repeler los aniones de la superficie, evitando la adsorción de estos en el catalizador y su consecuente efecto negativo en la velocidad de reacción.

#### 2.1.2. El Fotocatalizador.

La degradación de los compuestos arriba mencionados, se ha llevado a cabo generalmente en reactores con suspensión del catalizador  $\text{TiO}_2$  (P25 Degussa), polvo con aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial y 70 % de la estructura cristalina anatasa (espacio energético prohibido =  $3.2 \text{ eV}$ )<sup>2,17,18,27</sup>. El tamaño de cristal reportado es de 17 nm. Tanaka y col<sup>18,19</sup>, quienes arguyen una mayor eficiencia catalítica de un catalizador con 100% de estructura cristalina anatasa (A) que con rutilo (R); esta diferencia en actividades se atribuye al espacio energético prohibido (band-gap) menor presentado por la anatasa (A =  $3.2 \text{ eV}$ ; R =  $4.0 \text{ eV}$ ). Sin embargo, muestran que la actividad fotocatalítica de un catalizador con rutilo mejora cuando existe un porcentaje de anatasa. En contraste, Chen y col.<sup>10</sup>, encuentran que la velocidad de reacción aumenta cuando se incrementa la fracción de rutilo, esta fracción tiene un valor crítico, después del cuál la actividad fotocatalítica comienza a decaer. De lo

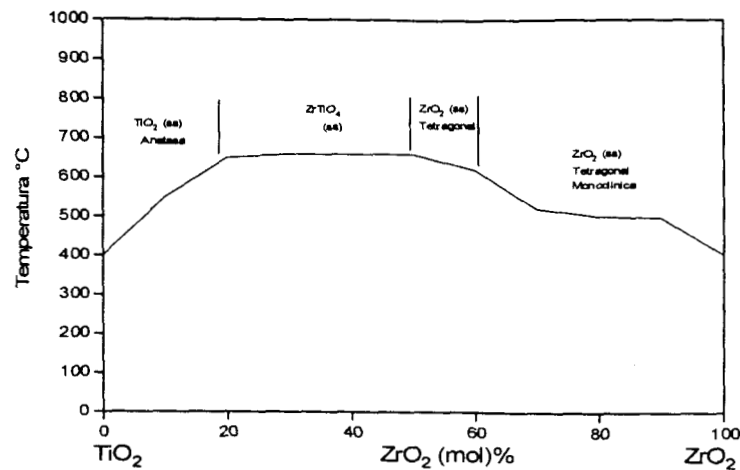


En el caso del sistema  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , Anderson y Bard<sup>24</sup> aprovechan la afinidad de la adsorción que tiene la Rodamina-6G hacia el  $\text{SiO}_2$ . La velocidad obtenida con el sistema  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (30%/70%) -3 veces mayor a la observada con el  $\text{TiO}_2$ , P25- se debe a que el reactivo se encuentra adsorbido en sitios cercanos del  $\text{TiO}_2$  puro promoviendo eficientemente la oxidación por parte de las especies fotogeneradas. Además, concluyen que el proceso de adsorción es importante pero no necesario en las reacciones fotocatalíticas y que la naturaleza de los óxidos  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  -con relación a su comportamiento fotocatalítico- es una función de las condiciones de preparación.

Según Fu y col.<sup>26</sup>, la utilización de materiales binarios  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  en la fotodegradación del etileno en fase gas, provoca velocidades de degradación de orden fraccionario lo cual es benéfico, puesto que implica que estas velocidades disminuirán en forma más lenta con el incremento en la concentración del contaminante. Las relaciones molares óptimas de los materiales  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  son 20 y 8% respectivamente; a mayores concentraciones existe un decaimiento brusco de la actividad fotocatalítica, esto es debido a que comienzan a predominar las bandas prohibidas de la circonia y la silica ( $> 5\text{eV}$ ) que no pueden ser utilizados como fotocatalizadores a la radiación empleada.

El diagrama de fases del sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ <sup>22</sup> (fig. 2.2) muestra que a concentraciones molares menores a 20% de circonia, la estructura cristalina predominante es anatasa a aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ . Si el porcentaje de circonia es mayor a 20 y hasta 50, se presenta una solución sólida de  $\text{ZrTiO}_4$  cuando el material se calcina a  $700^\circ\text{C}$ ; a mayores concentraciones de circonia comienzan a presentarse las fases cristalinas características de esta: primeramente se presenta la fase tetragonal cuando la temperatura es de  $700^\circ\text{C}$  y concentración hasta 60% y a concentraciones mayores al 70% de circonio y  $600^\circ\text{C}$ , se presenta una mezcla de estructuras tetragonal y monoclinica.

Fig.2.2. Diagrama de Fases del Sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$



Los autores suponen que el incremento en la actividad del catalizador dopado, se debe a cambios químicos sobre la superficie de este y resumen un modelo propuesto por Tanabe y col., para explicar la actividad de los materiales binarios. En este modelo se supone que el catión del óxido aditivo entra a la red del óxido huésped, reteniendo el primero su número de coordinación. Como el catión dopante se encuentra rodeado por la misma cantidad de oxígenos, que a su vez presentan un número de coordinación diferente, se crea un desequilibrio de cargas. Los sitios ácidos presentes en la superficie serán del tipo Brönsted (protones extra) si el desequilibrio es negativo, y de tipo Lewis en caso contrario. Específicamente, ellos muestran que la acidez de los materiales propuestos es del tipo Brönsted.

En lo concerniente al desarrollo de un sistema práctico para la destrucción de contaminantes ambientales con el proceso fotocatalítico, se han generado propuestas relacionadas a la inmovilización del catalizador sobre un soporte que sea transparente a la radiación UV. En este sentido, Zeltner y col.<sup>20</sup>, proponen la deposición de  $\text{TiO}_2$  sobre una superficie de vidrio mediante una técnica convencional de sol-gel. El material seleccionado como sustrato, fue vidrio pyrex, el cuál además de ser transparente a longitudes de onda de aproximadamente 340 nm, es un soporte sobre el cual es posible soportar películas de titania con muy buena adherencia. Las

propiedades de la cubierta fotocatalítica dependen de parámetros de síntesis de los soles preparados por hidrólisis controlada de los alcóxidos de titanio; la viscosidad de estos soles afecta tanto el espesor de la película como los procesos mecánicos de deposición. Otras variables como la rampa de calcinación, así como la temperatura final, utilizadas para fijar la película al soporte, afectan propiedades últimas de la capa fotoactiva como el tamaño de partícula y la estructura porosa.

Kato y col.<sup>21</sup>, reportan las características estructurales de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por la técnica de inmersión-recubrimiento, y su efecto en la degradación de ácido acético acuoso. En este trabajo se utilizó cuarzo como soporte, el cual fue inmerso en una suspensión transparente y estable al aire de  $\text{TiO}_2$ , a una velocidad de desplazamiento de 100 mm/min. Se utilizaron dos formas de calcinación: en la primera se las películas calcinaron a una temperatura fija de 650°C durante una hora o 24 h., mientras que en la segunda forma, esta temperatura se alcanzó en rampas de calentamiento de 100°C a una velocidad de 2°C/min. En el primer caso se presenta preferencialmente la fase rutilo mientras que el segundo la estructura es anatasa, la cual se mantiene hasta 1000°C. La inhibición de la transformación de fases de anatasa a rutilo, se ve favorecida por una expansión gradual del sustrato. Otra de las diferencias ocasionadas por el tipo de calcinación de una película con diez capas de espesor igual 300 nm, consiste en la ruptura de estas películas: existen más cuarteaduras en las muestras calcinadas a temperatura fija, lo cual se puede deber a una diferencia en el desarrollo de cristalitos dentro de las películas, ocasionada por los tratamientos térmicos sucesivos entre cada capa

La utilización de este tipo de fotocatalizadores soportados puede llevar a implementar novedosos reactores como los que cuentan con fibras ópticas y flujo axial, o bien reactores anulares con la película soportada en las paredes del reactor<sup>20</sup>.

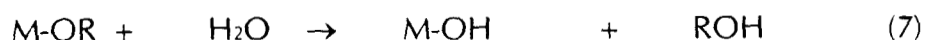
Todo lo que hasta aquí se ha tratado tiene relación directa con el proceso sol-gel, por ser el método de obtención de los materiales fotocatalíticos; por lo que enseguida se tratarán algunas generalidades de este método.

## 2.2. Método sol-gel.

La motivación para usar el método sol-gel es primeramente su potencialidad para obtener materiales con pequeños tamaño de partícula y una también pequeña, distribución de estos. Además, la baja temperatura de procesamiento comparada con otras técnicas para obtener materiales cerámicos en polvo hace rentable el proceso. Con el método sol-gel es posible controlar las superficies e interfases de los materiales desde las primeras etapas de producción; así como obtener sistemas multicomponentes homogéneos en forma exitosa.<sup>36</sup>

La química del método sol-gel esta basada en reacciones de polimerización inorgánica, así, es posible obtener una estructura macromolecular de óxidos (gel) mediante la hidrólisis y condensación de precursores como los alcóxidos metálicos.

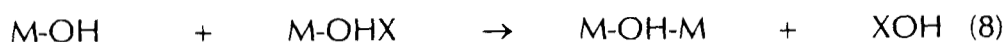
La reacción de hidrólisis ocurre por la adición de agua o de una solución agua-alcohol, generando especies altamente reactivas, las cuáles se condensaran mediante mecanismos en competencia de alcoxolación, olación y oxolación dependiendo de las condiciones de reacción. En forma más específica, el inicio de la reacción vía la hidroxilación de alcóxidos metálicos se puede ver como:



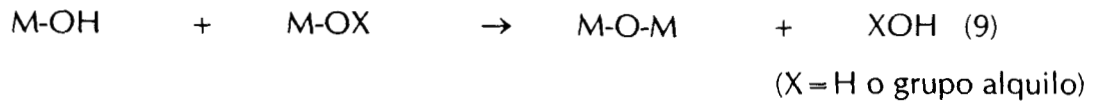
siendo M el metal utilizado y R el grupo alquilo del alcóxido metálico.

Tan pronto como se generan los grupos hidroxilo, ocurre una propagación a través de un proceso de policondensación, en este momento, entran en competencia distintos mecanismos, a saber, alcoxolación, olación y oxolación; cada uno de los cuáles se describen de la siguiente manera:

- i) Formación de puentes hidroxilo eliminando moléculas de solvente vía olación



ii) Formación de puentes de oxígeno por la eliminación de agua o alcohol vía oxolación



Siendo las reacciones de hidrólisis y condensación, sustituciones nucleofílicas, su control esta basado en la modificación de las tres especies reactivas principales: la molécula nucleofílica entrante ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HO-M}$ ), el grupo nucleofugal ( $\text{ROH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) y el átomo metálico ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ...). De esta manera, la elección del metal y de sus precursores, del tipo y cantidad de catalizador, del tipo y cantidad de alcohol y de la tasa de hidrólisis son parámetros a considerar según las características del material requerido.

#### 2.2.1. Naturaleza del metal.

La química de sol-gel de los alcóxidos de los grupos "d" ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ ,...) "f" ( $\text{Ce}$ ...) e incluso "p" ( $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ...), es muy diferente a la presentada por los alcóxidos de  $\text{Si}$ , el cuál es el mejor estudiado. Entre las principales desigualdades se pueden mencionar:

- ◆ Los metales de transición tienen mucho menor electronegatividad y exhiben un carácter electrofílico mayor.
- ◆ La mayoría de los átomos metálicos pueden tener varios números de coordinación por lo que puede llegar a expandir su esfera de coordinación cuando así se requiera. El carácter electrofílico de algunos alcóxidos metálicos  $\text{M}(\text{OR})_n$ , expresada como carga parcial  $\delta\text{M}$  del átomo metálico, junto con su grado de insaturación se reportan en la tabla siguiente<sup>30</sup>:

Tabla 2.2. Electronegatividad, carga parcial  $\delta M$ , radio iónico y grado de insaturación (N-n) de algunos metales tetracoordinados

Alcóxido	Electronegatividad	$\delta M$	Radio (A)	N-n
Si(OPr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>	1.74	+0.32	0.40	0
Ti(OPr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>	1.32	+0.60	0.64	2
Zr(OPr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>	1.29	+0.64	0.87	3

La reactividad química de los alcóxidos metálicos hacia las reacciones de sustitución nucleofílica se incrementa a medida que lo hace  $\delta M$  y N-n. En este último parámetro N es el número de coordinación usualmente encontrado en los óxidos y n el número de sustituyentes alcoxi del metal, lo cual nos da una medida de la habilidad que tiene el metal para expandir su esfera de coordinación

### 2.2.2. Estructura molecular de los Alcóxidos precursores.

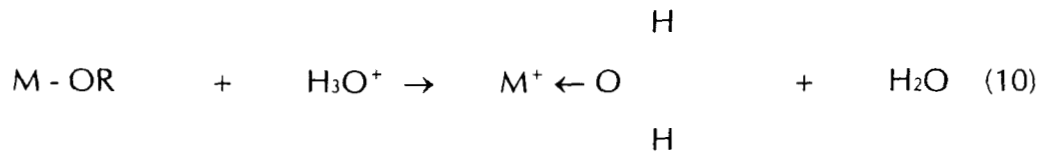
La coordinación completa del átomo metálico usualmente no se satisface en la transición monomérica del alcóxido metálico  $M(OR)_n$ . La expansión de la esfera de coordinación de los metales de transición, ocurre al utilizar los orbitales "d" vacantes para aceptar pares solitarios del oxígeno. Puros o disueltos en algún solvente no polar la expansión de la esfera ocurre por la formación de puentes alcoxi, lo que permite la formación de oligómeros más o menos condensados. El grado de asociación dependerá de la naturaleza del metal. La complejidad molecular del alcóxido se incrementa con el radio atómico del metal y la diferencia N-n (tabla 2.2). Por ejemplo, el titanio da especies monoméricas  $Ti(OPr)^i_4$ , mientras que para el circonio se observa oligómeros  $(Zr(OPr)^i_4)_2$

El efecto estérico también parece ser un factor importante. Los grupos alcoxi secundarios o terciarios, tienden a prevenir la oligomerización, mientras que los alcóxidos primarios son usualmente oligoméricos. El etóxido de titanio presenta especies oligoméricas  $[Ti(OEt)_4]_z$  (z=2,3) mientras que el isopropóxido de titanio solamente da especies monoméricas  $Ti(OPr)^i_4$ . Por lo tanto, los alcóxidos de titanio

con grupos OR voluminosos, en donde el Ti tiene su menor número de coordinación, son más reactivos en las reacciones de hidrólisis.

### 2.2.3. Papel del catalizador.

Los catalizadores ácidos o bases pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación así como en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de reacción mediante la producción de buenos grupos salientes:



eliminando así, el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición. Cuando se agrega suficiente agua para valores de  $H^+/Alc\acute{o}xido > 1$ , la hidrólisis tiende a completarse retardando severamente la cinética de condensación. Un ejemplo es el isopropóxido de titanio, el cual bajo condicione ácidas puede ser hidrolizado rápida y completamente antes de que comience la condensación. Los precursores completamente hidrolizados permiten geles monolíticos transparentes de donde se puede obtener  $TiO_2$  cristalino (anatasa y/o rutilo). En condiciones básicas o neutras, la hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente dando especies moleculares  $Ti(OH)_x(OR)_{4-x}$  donde aún existen muchos ligandos OR presentes en el núcleo lo que previene la cristalización del óxido de titanio obteniendo materiales amorfos<sup>30</sup>.

### 2.2.4. Tasa de Hidrólisis<sup>30</sup>.

Uno de los principales parámetros que pueden ser fácilmente ajustados es la tasa de hidrólisis definida como  $h = H_2O/M$ ; a grandes rasgos se pueden considerar 3 casos:

- $h < 1$ , en este rango la condensación es principalmente gobernada por puentes alcoxi en reacciones de oxolación (con eliminación preferencial de ROH y en

algunos casos reacciones de olación. En este caso no ocurre gelación por tener una hidrólisis controlada.

- $1 < h < n$ , bajo estas condiciones se pueden obtener geles poliméricos de acuerdo al siguiente esquema simplificado:



- $h > n$ , se pueden obtener geles particulados o precipitados cuando hay un exceso de agua.

#### 2.2.5. Solvente.

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes se debe tener en cuenta que este, está lejos de ser un medio inerte y de que esta involucrado con los procesos químicos. Se pueden distinguir dos casos:

- (a) alcóxidos disueltos en sus alcoholes pares y
- (b) alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

en ambos casos el alcohol puede interactuar con los alcóxidos cambiando sus propiedades originales además de afectar la reacción de hidrólisis (siendo uno de los productos) formando parte del equilibrio.

En el caso específico en que los alcóxidos son disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos pueden ocurrir reacciones de alcoholólisis. En el método sol-gel esto es considerado, con el propósito de homogeneidad, al mezclar alcóxidos con diferentes reactividades. Como la presencia de un alcohol modifica fuertemente las velocidades de hidrólisis y condensación, el tiempo de gelación varía dependiendo del tipo de solvente utilizado.



### 2.2.6. Obtención de Óxidos Mixtos por el método sol-gel<sup>32</sup>.

Los óxidos mixtos son materiales homogéneos en el bulto solo que a una escala molecular, de este tipo de óxidos se excluyen los materiales conocidos como óxidos soportados u óxidos superficiales en los que un componente se coloca sobre otro con técnicas como la impregnación.

En la síntesis de estos materiales binarios, es importante considerar las diferentes reactividades de los precursores alcóxidos utilizados ya que de esto depende la obtención de materiales segregados u homogéneos. Dentro de las estrategias químicas a considerar para controlar los efectos de reactividades diferentes se puede mencionar por un lado, que para la mayoría de los átomos metálicos existe más de un alcóxido y en este sentido considerar los efectos inductivos y estéricos del alcóxido elegido y por otro que es posible realizar una prehidrólisis de los alcóxidos puros previo al mezclado. Además, es posible la modificación química del alcóxido también.

La combinación de óxidos disímiles presenta un gran potencial para crear sitios ácidos superficiales que no muestran los materiales puros.

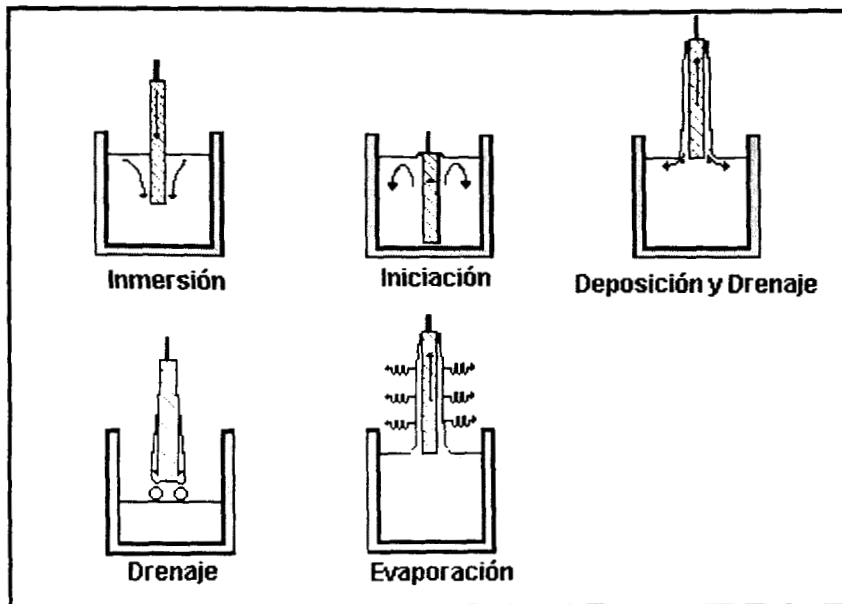
### 2.2.7. Proceso de recubrimiento por inmersión.

Las propiedades reológicas de los soles y geles, permiten la fabricación de fibras o películas por técnicas como la de recubrimiento por inmersión.

El requisito para un recubrimiento por inmersión exitoso es que las moléculas condensadas permanezcan en el medio fluido tal que la gelación macroscópica sea evadida y que el sol esté suficientemente diluido. González y col.<sup>38</sup>, reportan que el tiempo de gelación aumenta con la cantidad y tipo de solvente (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), así como con la cantidad de ácido. Esto último debe ser optimizado puesto que un exceso de catalizador puede generar películas frágiles. Otras variables que afectan la deposición de películas con relación a la adherencia y espesor, son la viscosidad del sol y la velocidad de recubrimiento puesto que esta técnica cuenta con cinco etapas básicas: inmersión del soporte, iniciación, deposición, remoción del remanente y evaporación

(ver fig. 2.3)<sup>36</sup>. Con solventes volátiles, como alcoholes, la evaporación normalmente acompaña a las etapas de iniciación, deposición y drenaje.

Fig. 2.3. Deposición de películas por inmersión.



El tamaño y grado de ramificación en la solución precursora previa a la deposición de la película y las velocidades relativas de evaporación y condensación durante la deposición, controla el volumen y tamaño del poro, y el área superficial de la película final<sup>36</sup>.

Los procesos físicos y químicos que gobiernan el crecimiento polimérico y la gelación son las mismas para películas que para geles "volumétricos" pero existen varios factores que distinguen la evolución estructural en películas:

- El acoplamiento de las etapas de deposición y evaporación establece una competencia entre esta última (donde la estructura se compacta) y las reacciones de condensación (donde se endurece la estructura, por lo que se incrementa la resistencia a la compactación). En sistemas de geles "volumétricos", las etapas de gelación y secado normalmente están separadas.

- La agregación, gelación y secado ocurre en minutos o segundos, en lugar de días o semanas, lo que resulta en películas con estructuras secas más compactas y con poros muy pequeños.
- El drenaje del fluido y la evaporación, combinado con la unión al sustrato de las especies precursoras, imponen un esfuerzo cortante dentro de la película durante el recubrimiento. Después de la gelación, la contracción continua debido al secado y las reacciones de condensación crean una tensión de contracción dentro de la película. Estos esfuerzos son tan grandes que no siempre existe el rompimiento de la película abajo de un espesor crítico. El hecho de que el gel seque sobre un sustrato crea una anisotropía mayor que si este no existiera. Los geles "volumétricos" no están restringidos a una sola dirección.

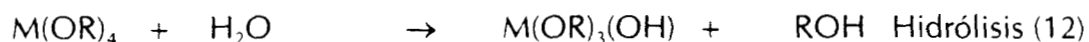
En cuanto al efecto del soporte en estructura de las películas, se tiene que<sup>35</sup>:

- ◆ Cuando las películas son amorfas, la teoría predice que la velocidad de sinterización se verá reducida, existiendo una tendencia de la densificación completarse.
- ◆ En películas cristalinas, la densificación se ve severamente retardada debido a la inhibición de la sinterización por el sustrato.
- ◆ La cristalización requiere un encogimiento del material, la restricción que impone el sustrato crea esfuerzos que afectan la cinética de transformación de fases, de aquí que se pueda favorecer la fase con menor densidad.

### 3. OBTENCION DE SOLES DE TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> Y MIXTOS.

#### 3.1. Generalidades.

En este trabajo se han propuesto como objetivos la síntesis y caracterización de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> y de la mezcla de éstos, tanto en forma de película soportada como de material pulverizado, por medio del proceso sol-gel. La química de este método involucra reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos (en este caso, Ti(OPr)<sub>4</sub> y Zr(OPr)<sub>4</sub>); tales reacciones se pueden escribir de manera general como



Estas reacciones ocurren mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica, en donde la electronegatividad y el tamaño de los grupos alcóxidos juegan un papel determinante en la velocidad de reacción. Estas velocidades (de hidrólisis y condensación) se ven disminuidas al utilizar grupos alcóxi voluminosos y así favorecer la formación de soles estables, más que de geles poliméricos o partículas precipitadas<sup>23,30</sup>.

Se supone<sup>23</sup> que cuando existe una etapa lenta de hidrólisis, el proceso de nucleación tiene lugar por un periodo limitado y entonces el número de núcleos permanece constante durante el proceso de crecimiento de partículas. Después de un tiempo inicial de inducción, la nucleación ocurre cuando la concentración de monómeros hidrolizados se sobresatura; sin embargo, después de la formación del núcleo, dicha concentración cae por abajo del punto de saturación. Como consecuencia de lo anterior, y de la lenta producción continua de estos monómeros, se inhibe una mayor nucleación y los monómeros comienzan a unirse a los núcleos en un proceso de crecimiento de partícula.

Debido a que la hidrólisis se presenta como la etapa limitante en el proceso de crecimiento, dentro de las variables a manejar para favorecer la formación de soles estables se encuentran las relaciones molares agua/alcóxido, alcohol/alcóxido y ácido/alcóxido. Estos parámetros intervienen en las propiedades del sólido final. Así, para cumplir con el objetivo de obtener películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , que sean delgadas, uniformes y transparentes, es requisito indispensable la obtención de soles estables de modo que no se presente gelación macroscópica.

### 3.2. Procedimiento Experimental.

#### 3.2.1. Método de Preparación de Soles.

Los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  fueron preparados mediante el proceso sol-gel por la hidrólisis ácida de los alcóxidos respectivos, es decir, de isopropóxido de titanio y propóxido de circonio. Los alcóxidos son diluidos en 1-butanol y el proceso general es como sigue:

Se mezcló el alcóxido metálico con el 60% mol del alcohol a utilizar y se dejó agitando durante 2 horas a temperatura constante, al término de éste tiempo, se adicionó una solución de Butanol/agua/ácido dejando reaccionar la solución por una hora. Las temperaturas de reacción fueron  $60^\circ\text{C}$  en el sistema de  $\text{TiO}_2$  y temperatura ambiente en el de  $\text{ZrO}_2$ , debido principalmente a la reactividad de los alcóxidos utilizados.

Las relaciones molares de alcohol/alcóxido y  $\text{HNO}_3$ /alcóxido, considerando una relación constante  $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}=4$ , para cada uno de los óxidos trabajados, se presentan en la tabla 3.1.

En experimentos iniciales se utilizó iso-propanol como solvente (alcohol con el mismo grupo alcoxi que el  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ), a las condiciones de reacción arriba mencionadas. Sin embargo, al momento de añadir la solución alcohol/agua/ácido ocurría una precipitación. En la literatura mencionan<sup>30,38</sup> que la estabilidad de los

soles aumenta con el número de carbonos del grupo alquilo en el solvente; de aquí que se haya decidido trabajar con 1-Butanol.

Tabla 3.1. Relación de soles sintetizados.

Oxido Metálico	Relación molar ROH/alcóxido	Relación molar H <sup>+</sup> /alcóxido
TiO <sub>2</sub>	40	0.1
		0.3
	50	0.1
		0.3
		0.7
	80	0.1
	100	0.1
	110	0.1
ZrO <sub>2</sub>	80	0.1
		0.2
	100	0.1
		0.2
	110	0.1
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (50/50)	100/100	0.1/0.1
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (50/50)	110/110	0.1/0.1
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (92/8)	100/100	0.1/0.2
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (92/8)	80/80	0.1/0.2

En la obtención de los sistemas mixtos TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, se añadió el sol de titania al de circonia, mezclándose durante 15 minutos en un aparato ultrasónico (Ultrasonik, 300), para favorecer materiales homogéneamente distribuidos. Las dos relaciones manejadas fueron 50 % mol de cada precursor por un lado, y 92% de TiO<sub>2</sub> y 8% de ZrO<sub>2</sub> por otro. En el primer caso, la cantidad de ácido manejada para cada uno de los soles fue idéntica e igual a H<sup>+</sup>/Ti=0.1, en el segundo, el sol de circonio contenía el doble del valor mencionado (H<sup>+</sup>/Zr=0.2). Esto último se debió a que si se utilizaban cantidades de ácidos iguales a las empleadas en los soles de titania (H<sup>+</sup>/alcox=0.1), en el momento de mezclar estos soles, ocurría una precipitación.

### 3.2.2. Métodos de Caracterización.

Los métodos de caracterización del tamaño de partícula fueron:

- 3.2.2.1. Dispersión de luz láser: La dispersión de luz cuasi-elástica provee información acerca de la dinámica de las partículas en suspensión, a través de medidas de la fluctuación temporal en la intensidad dispersada asociada con el movimiento Browniano de la partícula<sup>23</sup>. En este trabajo, las medidas de tamaño promedio de partícula se realizaron en un dispersor de luz láser Brookhaven. La longitud de onda empleada en este instrumento fue 488 nm y la abertura del filtro, en general, fue de 100  $\mu$ m. Los parámetros del solvente (1-butanol) como la viscosidad y el índice de refracción a 25°C son 2.65 cp y 1.465 respectivamente.
- 3.2.2.2. La observación directa del experimentador registrando las características físicas del sol (opacidad, color, etc.) y sus tiempos de gelación.

### 3.3. Resultados.

#### 3.3.1. Tamaño de partícula en los soles puros de $\text{TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2$ .

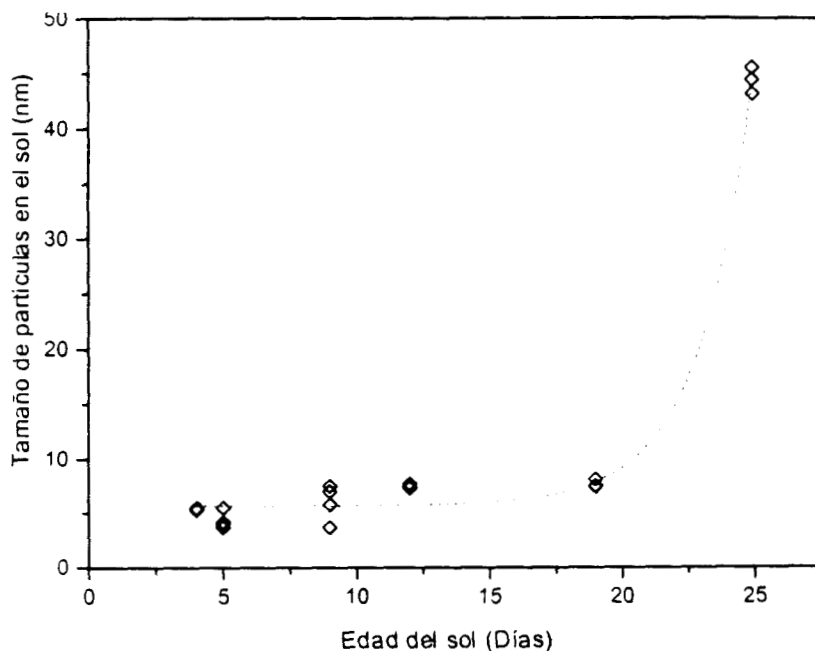
En las tablas 3.2 y 3.3 se muestran los resultados de las mediciones de dispersión de luz láser de los soles de titania y circonia respectivamente. Se especifican las relaciones molares utilizadas tanto de ácido como de alcohol respecto al alcóxido. Las intensidades reportadas en las tablas, están en relación directa con la cantidad de partículas detectadas a una determinada abertura del filtro. Esta abertura es diferente cuando las partículas son demasiado pequeñas, pues resulta necesario dejar pasar una mayor cantidad de luz, es decir, se debe utilizar una mayor abertura del filtro. Sin

embargo, es posible seguir la formación del núcleo y su posterior crecimiento, sobretodo en el caso de la circonia y óxidos mixtos equimolares.

En el caso de los soles de titania con relación molar ROH/alcox=100 y  $H_2O/alcox=4$ , no fue posible medir el tamaño de partículas presentes a tiempos menores de 9 días por ser estas menores a 2 nm, que es el límite de detección del dispersor.

Cuando la concentración del alcóxido se incrementa, teniendo la relación molar ROH/alcox=50 y la relación de agua mencionada anteriormente, el tamaño de partícula crece siguiendo un patrón exponencial (fig. 3.1). Este resultado concuerda con el presentado en la literatura<sup>23</sup>, donde se muestra el comportamiento del crecimiento de las partículas en los soles de titania, respecto a la cantidad de agua y alcóxido presentes en el medio de reacción, utilizando tert-amilóxidos de titanio y circonio. En el trabajo mencionado, se presentan las dos etapas en el proceso de formación y crecimiento de la partícula; respecto a la primera etapa, apuntan que existe una relación lineal entre el crecimiento de partícula y la relación molar  $H_2O/alcox$ , de manera que cuando esta relación molar es mayor a 5, se presenta una independencia de la velocidad de hidrólisis debido al exceso de agua. De aquí que se llegue a la conclusión de que la etapa limitante en el método sol-gel es la hidrólisis

Fig. 3.1. Velocidad de crecimiento de las partículas en el sol de  $TiO_2$  con una relación molar ROH/alcox = 50 y  $H^+/alcox = 0.1$





Aún cuando no es posible proponer una cinética de crecimiento por el número de mediciones realizadas, si se puede intentar definir los procesos en este gráfico: hasta los 20 días de sintetizado el sol, existe un crecimiento de partículas aisladas de núcleo; después de este tiempo, dichas partículas se aglomeran. En la primer etapa, el número de núcleos aumenta durante los primeros 12 días, después de este periodo y hasta los 20 días, las partículas crecen muy lentamente (Tabla 3.2, ver diámetro e intensidades); mientras tanto, en el segundo periodo, el tamaño de las partículas aumenta rápidamente con el tiempo, la velocidad promedio de agregación puede ser representada por la pendiente de la curva en la región mencionada. Existen dos valores de intensidades que no es fácil de relacionar con los procesos arriba mencionados, además de que no se cuenta con el valor de la abertura del filtro, por lo que no nos aventuraremos a darle alguna explicación.

Tabla 3.2. Tamaño de partícula de soles de Titania a diferentes concentraciones de alcóxido y diferentes cantidades de catalizador.

Rel.ROH/Ti Rel. H <sup>+</sup> /Ti	Edad del Sol	Diámetro (nm)	Abertura del filtro (mm)	I(KHz)
Rel.ROH/Ti = 50 Rel. H <sup>+</sup> /Ti = 0.1	4 días	5.4	?	148.93
	5 días	5.5		7.71
		4.0		7.67
		10.1		7.73
	9 días	7.0		10.76
		7.5		10.59
		5.8		10.85
	12 días	7.7	100	16.16
		7.5		16.51
	19 días	7.4	100	13.63
8.1			14.63	
25 días	43.1	100	169.81	
	45.5		169.22	
Rel.ROH/Ti = 40 Rel. H <sup>+</sup> /Ti = 0.1	18 días	15.4		44.26
		15.4		44.12
Rel.ROH/Ti = 100 Rel. H <sup>+</sup> /Ti = 0.1	9 días	4.5		33.55
		2.2		33.77
Rel.ROH/Ti = 50 Rel. H <sup>+</sup> /Ti = 0.8	11 días	6.1	100	12.66
		8.3		12.7
		6.5		12.65
Rel.ROH/Ti = 70 Rel. H <sup>+</sup> /Ti = 0.8	22 días	3.6	100	5.09
		4.0		5.01

Para concentraciones de ácido y agua constantes, la concentración del alcóxido de titanio influye de manera significativa en el tamaño de partícula (Tabla 3.2, ROH/Ti = 40, 50 y 100), sin embargo, cuando la variable es la concentración de ácido, manteniendo constante la cantidad de alcóxido, no existe una diferencia apreciable en el tamaño de partícula; tal es el caso de los soles de titania con relación molar ROH/Ti = 50 y concentraciones de  $H^+/Ti = 0.1$  y  $0.8$ . (Tabla 3.2).

En cuanto a los soles de circonia, la cantidad de mediciones de tamaño de partícula realizadas no fueron suficientes para poder construir una gráfica y ver el comportamiento del crecimiento de las partículas en este medio, sin embargo, se puede suponer que dicho comportamiento seguirá el mismo patrón que los soles de titania debido por un lado, a las condiciones de reacción utilizadas: mismas relaciones molares de ácido ( $HNO_3$ ), alcohol (1-Butanol) y agua respecto al alcóxido; y por otro, como veremos más adelante, a que el patrón de crecimiento, en soles mixtos equimolares utilizando los soles de circonia aquí mencionados, es el mismo. Evidentemente, los periodos de formación y crecimiento de los núcleos serán menores que en el caso de la titania, debido a la mayor reactividad del alcóxido precursor (propóxido de circonio).

En la tabla 3.3 se puede observar, de las mediciones realizadas, una oscilación en un rango muy pequeño, del tamaño de partícula detectado, esto indicaría la formación de núcleos previo a la aglomeración de partículas (primeros 6 días), siendo esta última, la etapa donde el tamaño de las partículas se incrementa notablemente.

La mayor reactividad observada en el caso del propóxidos de circonio, se debe por un lado, a la menor electronegatividad del átomo metálico, pero sobre todo, a la capacidad de este para expandir su esfera de coordinación. Este tipo de alcóxidos se presentan como oligómeros, al contrario que el isopropóxido de titanio, que se presenta como monómero, debido al efecto estérico generado por su grupo alcoxi.<sup>28</sup>

Tabla 3.3. Tamaño de partícula de soles de circonio a diferentes concentraciones de alcóxido y diferentes cantidades de catalizador.

Rel.ROH/alcox. Rel. H <sup>+</sup> /alcox.	Edad del Sol	Diámetro (nm)	I(KHz)
Rel.ROH/Zr = 100. Rel. H <sup>+</sup> /Zr = 0.1	4 días	36.2	15.14
		35.0	15.58
	5 días	47.3	22.32
		40.6	17.36
	6 días	46.5	20.16
		44.9	19.33
	7 días	31.2	172.2
		32.5	178.4
	8 días	43.6	297.73
		41.8	257.71
	9 días	34.3	169.53
		33.9	174.18

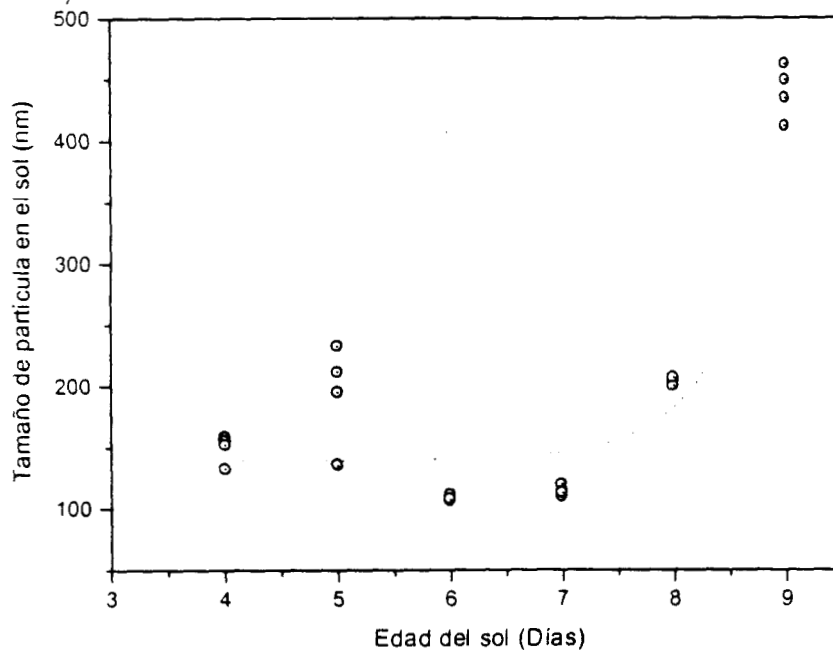
### 3.3.2. Tamaño de partícula en los soles mixtos TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Al mezclar los soles precursores de los óxidos mixtos -concentraciones equimolares (50%/50%)- un día después de ser sintetizados, se forman inmediatamente los núcleos, permaneciendo constante en todo el proceso; el comienzo de la aglomeración de partículas se presenta a cuando el sol tiene una edad de 8 días. Las partículas presentes (Tabla 3.4) incrementan su tamaño en un orden de magnitud, mayor que el presente en el sol precursor de circonio puro, y dos veces en su contraparte de titanio (ROH/alcox = 100), considerando que en éste último no fue posible medir el tamaño de partículas por ser demasiado pequeño. De aquí que se pueda considerar un incremento de la velocidad de reacción del doble respecto al presentado en el sistema con titanio solamente (fig. 3.2).

Tabla 3.4. Tamaño de partícula de soles de Oxidos Mixtos 50:50 a diferentes concentraciones de alcóxido y diferentes cantidades de Catalizador.

Rel.ROH/alcox. Rel. H <sup>+</sup> /alcox.	Edad del Sol	Diámetro (nm)	I(KHz)
Rel.ROH/al = 100 Rel. H <sup>+</sup> /alc = 0.1	4 días	154.8	137.82
		156.6	138.16
		154.8	137.82
	5 días	211.2	126.18
		194.8	126.14
	6 días	106.2	136.46
		106.6	136.43
	7 días	112.5	129.95
		114.7	133.98
	8 días	205.1	134.54
		203.2	133.19
	9 días	434.2	125.89
		449.0	126.72

Fig. 3.2. Crecimiento del tamaño de partícula en un sol de Oxido Mixto TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 50/50, con una relación molar ROH/alcox = 100 y H<sup>+</sup>/alcox = 0.1



### 3.3.3. Estabilidad de los Soles de óxidos puros y mixtos.

Las velocidades de reacción logradas en la síntesis de los soles tanto de titanio, circonio, como mixtos hace posible obtener soles de alta estabilidad, esto es, la gelación macroscópica se presentó hasta los 8 meses en los óxidos de titanio y de 6 meses en los soles de óxidos mixtos equimolares (Tabla 3.5). En esta tabla, se reportan también otras características como el color y la transparencia de los soles obtenidos, teniendo que en los soles puros existe una alta transparencia (ver fig. 3.3) respecto a los mixtos. Lo anterior se puede explicar con la diferencia en el tamaño de partículas de los soles mencionados.

Cabe mencionar que la elección de la relación molar  $\text{ROH/Zr} = 100$ , se realizó debido a que con soles de relación molar menores a  $\text{ROH/Zr} = 80$ , la estabilidad del sol fue pequeña, comenzando a aumentar su viscosidad un día después de sintetizado.

En la obtención de los soles mixtos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  de relaciones 92% y 8% mol respectivamente, se presentó una precipitación al momento de mezclar soles con las mismas relaciones molares de ácido, agua y alcohol, a saber:  $\text{H}^+/\text{alcox} = 0.1$ ,  $\text{ROH}/\text{alcox} = 100$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{alcox} = 4$ . Este fenómeno se puede explicar considerando la influencia de la electronegatividad de los átomos metálicos presentes, la variación de la carga parcial y la expansión en la esfera de coordinación de estos metales. Lo anterior crea una diferencia de cargas en la suspensión coloidal del circonio, de manera que provoca una precipitación. Lo anterior se evita incrementando la relación  $\text{H}^+/\text{alcox}$  en el sol de circonio, estabilizando en mayor medida la reacción de hidrólisis. Finalmente se pudieron obtener soles mixtos de concentración 92% Ti, 8% Zr con una estabilidad menor a los tres meses.

Tabla 3.5. Estabilidad de los soles de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  a diferentes concentraciones molares de los alcóidos respectivos.

Oxido	Rel. Molar $\text{H}^+/\text{alc.}$ Rel. Molar $\text{ROH}/\text{alc.}$	Edad del sol	Observaciones		
$\text{TiO}_2$	$\text{ROH}/\text{Ti} = 50$ $\text{H}^+/\text{Ti} = 0.1$	11 meses	Gel		
		8 meses 2 días	Gel		
		8 meses 1 día	Sol transparente		
		7 meses 29 días	Sol transparente		
		5 meses 21 días	Sol transparente		
		5 meses 16 días	Sol transparente		
	$\text{ROH}/\text{Ti} = 100$ $\text{H}^+/\text{Ti} = 0.1$	8 meses 3 días	Sol transparente azulado		
		8 meses 2 días	Sol transparente azulado		
		7 meses 29 días	Sol transparente		
		7 meses 27 días	Sol transparente		
		5 meses 20 días	Sol transparente		
		5 meses 15 días	Sol transparente		
		3 meses 12 días	Sol transparente		
		$\text{ZrO}_2$	$\text{ROH}/\text{Zr} = 110$ $\text{H}^+/\text{Zr} = 0.1$	8 meses 2 días	Sol espeso
	8 meses 1 día			Gel (no rígido)	
8 meses	Sol espeso				
7 meses 29 días	Sol transparente azulado				
7 meses 27 días	Sol transparente azulado				
$\text{ROH}/\text{Zr} = 100$ $\text{H}^+/\text{Zr} = 0.1$	8 meses 3 días		Sol + gel		
	8 meses 2 días		Sol espeso		
	< 5 meses 18 días		Sol		
	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 50:50		$\text{ROH}/\text{Alc} = 100$ $\text{H}^+/\text{Alc} = 0.1$	8 meses 3 días	Sol + precipitado
				7 meses 27 días	Sol + precipitado
5 meses 21 días		Sol + precipitado			
5 meses 12 días		Sol opaco			
4 meses 14 días		Sol opaco			
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 92:8	$\text{ROH}/\text{Alc} = 100$ $\text{H}^+/\text{Alc} = 0.2$	3 meses 10 días	2 fases		
		3 meses 8 días	2 fases		
		2 meses 17 días	Sol		
		2 meses 15 días	Sol		

Fig. 3.3. Fotografía de los soles obtenidos. De izquierda a derecha se observan los soles de titania (ROH/alcox=100), mixto (50/50) y de circonia (ROH/alcox=100).



### 3.4. Resumen del capítulo

- La velocidad de crecimiento de partículas sigue un comportamiento exponencial a una concentración estequiométrica del agua en la reacción de hidrólisis ( $H_2O/alcox=4$ ), lo que corrobora lo presentado en la literatura<sup>23</sup>.
- El tamaño de partículas del sol de titania durante los primeros 10 días, es menor a 2 nm (límite de detección del dispersor).
- Los soles de titania presentan transparencia y una estabilidad superior a los 11 meses.
- Los soles de circonia son transparentes, algo azulados con tamaños de partículas un orden de magnitud mayor que los de la titania. A relaciones molares ROH/Zr menores a 80, inclusive, existe una pobre estabilidad de estos soles, generándose geles transparentes durante la primer semana de sintetizados. Cuando la relación ROH/Zr es igual a 100, la estabilidad alcanzada es superior a los 5 meses.
- La estabilidad de los soles mixtos  $TiO_2/ZrO_2$  de relación equimolar (50/50) es superior a los 6 meses, presentando desde el principio alta opacidad.

El tamaño de partículas de estos soles es dos ordenes de magnitud mayor que el de los soles de titania.

- La estabilidad máxima de los soles mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  de relación 92/8 es de tres meses. Existe una influencia significativa de las distintas reactividades de los alcóxidos.
- Se cumplió con el objetivo de obtener soles estables de manera que las moléculas condensadas permanecen en el fluido, evitando con esto la gelación macroscópica.
- Con este tipo de suspensiones, existe la posibilidad de depositar películas el tamaño de partículas que se requiera, tomando en cuenta que esto influirá significativamente en las características estructurales y morfológicas de las películas resultantes.
- En la deposición de películas de óxidos sobre vidrio pyrex, se utilizaran, soles de un día de edad, esto es, soles en los cuales aún se están formando los monómeros hidrolizados.



## 4. PELICULAS DE TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

---

### 4.1. Generalidades.

Actualmente, el tratamiento de efluentes contaminados por el método fotocatalítico, carece de opciones en cuanto a reactores se trata, ya que el reactor en suspensión generalmente utilizado, requiere una etapa posterior de separación del catalizador. El objetivo en este capítulo, es el estudio de distintos materiales depositados (TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) en un sustrato de vidrio con características adecuadas -resistencia, adherencia, transparencia, estructura cristalina, morfología- para eventualmente ser utilizados en reactores fotocatalíticos.

El procedimiento utilizado para la deposición de películas es el de recubrimiento por inmersión, el cual representa la aplicación comercial más antigua del proceso sol-gel en la obtención de materiales recubiertos. Los únicos requerimientos para un recubrimiento exitoso son que las moléculas condensadas permanezcan en el medio fluido, que la gelación macroscópica sea evadida y que el sol sea suficientemente diluido, tal que se evite el rompimiento de la película. Así en principio, todos los tipos de soles (poliméricos y particulados) pueden ser utilizados en un proceso de recubrimiento por inmersión aunque las diferencias en las estructuras de la fase condensada producen diferencias en las estructuras de las películas depositadas. El crecimiento polimérico durante la etapa de deposición ocurre probablemente por un proceso de agregación de pequeños racimos. La gelación se presenta en el momento en que la red condensada (aún con solvente ocluido) es suficientemente rígida para resistir al flujo debido a la gravedad. En este punto una evaporación forzada puede colapsar la película o generar porosidad en ella.<sup>36</sup>

El tamaño y grado de ramificación de las partículas en el sol previo a la deposición de la película y las velocidades relativas de evaporación y condensación durante la deposición, controlan el volumen del poro, el tamaño de poro y el área superficial de la película final.

## 4.2 Procedimiento Experimental.

### 4.2.1. Método de preparación de películas.

Para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  a diferentes concentraciones se emplearon soles de estos materiales cuyo tiempo de haberlo sintetizado fue menor a los 5 días. La Tabla 4.1 muestra algunas características de los soles utilizados y la síntesis para la obtención de estos se describió en el cap. 3.

El mecanismo de obtención de una película es como sigue:

Se coloca verticalmente el portaobjetos de vidrio Pyrex –limpio y seco-, dentro de un recipiente que contiene el sol pertinente (sea titania, sea mixto, según el material y la concentración requerida), a una velocidad de 1.52 mm/s; posteriormente, las películas depositadas se obtienen al sacar el portaobjeto del recipiente a la velocidad mencionada anteriormente (1.52 mm/s). Para mantener esta velocidad se empleó un equipo que consta de un pequeño motor que hace girar una polea a diferentes velocidades (rev/min). De esta polea cuelga un hilo con una pinza en el extremo; de la cual se sostiene el portaobjeto a recubrir<sup>42</sup>.

El tiempo que permaneció el sustrato dentro del sol, fue el que se tardaba en llegar al fondo del recipiente.

**Tabla 4.1. Características de los soles sintetizados.**

Material/ Relaciones molares	Edad del sol (días)	Diámetro promedio de partículas (nm)	Características del sol
$\text{TiO}_2$ : ROH/Ti = 100 H <sup>+</sup> /Ti = 0.1	1 : 5	No se realizaron mediciones puesto que el tamaño de partícula es menor a 2 nm	Transparente
$\text{TiO}_2$ : ROH/Ti = 50 H <sup>+</sup> /Ti = 0.1	4	5.4	Transparente
	5	5.4/4.0	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (50/50): ROH/alcox = 100 H <sup>+</sup> /alcox = 0.1	4	154.8	Casi blanco
	5	211.2/194.8	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (92/8): ROH/alcox = 100 H <sup>+</sup> /Ti = 0.1; H <sup>+</sup> /Zr = 0.2.		No se realizaron mediciones de tamaño de partícula	Opaco

Se depositaron cinco capas, cada una de las cuáles fueron secadas a condiciones ambientales y calcinadas a una velocidad de calentamiento de 3°C/min hasta 400°C, manteniendo esta temperatura durante una hora. El ambiente de calcinación fue aire estático.

Las condiciones de calcinación anteriores fueron elegidas, por varios factores, entre los que se cuentan lo reportado en la literatura<sup>20,21</sup> para películas de titania, el hecho que los polvos cristalizan alrededor de esta temperatura, además que sólo es posible calcinar hasta 550°C puesto que el sustrato (pyrex) comienza a descomponerse.

Después de calcinadas, las películas fueron limpiadas con una tela especial para lentes, de manera que la superficie permaneciera limpia para la siguiente capa.

Con este método se prepararon 2 grupos de películas de cada óxido (ver tablas 4.2 y 4.4). En el primero se utilizaron soles de un día de edad (menor tamaño de partículas posible) para cada una de las capas soportadas, esto es cada capa es preparada con soles nuevos; mientras que para el segundo grupo, el sol empleado para las 5 capas fue el mismo, es decir, el tamaño de partículas de sol va aumentando con el tiempo y por lo tanto, el tamaño de las partículas depositadas en cada capa fue aumentando. La Tabla 4.2 muestra la relación de materiales sintetizados.

Tabla 4.2. Relación de películas soportadas.

Material	Relación molar ROH/alcox	Muestras	Observaciones
TiO <sub>2</sub>	50	C,P,H	Cantidad de ácido y agua constante H <sub>2</sub> O/alc = 4
	100	A,Q,F	
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ,50:50	110	B,R,G	Diferencia en rel H <sup>+</sup> /alcox en los soles de Ti y Zr: 0.1 y 0.2 respectivamente
	100/100	K,D,S	
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ,92:8	110/110	M,T	
	100/100		

Nota: Las letras mayúsculas corresponden a cada una de las películas preparadas de cada óxido.

Para la caracterización de la evolución estructural de estos materiales, se les calcinó a diferentes temperaturas y tiempos, específicamente, a 400°C por 10 días, a 500°C por 7 días y 550°C por 14 días.

#### 4.2.2. Métodos de Caracterización.

**4.2.2.1.** Cualitativo. Este primer método es por observación directa del experimentador, registrando las características del material como color en cada capa y su relación con el sol utilizado, observando la transparencia, y en la medida de lo posible, la adherencia de las películas soportadas.

**4.2.2.2** Difracción de Rayos X. La estructura cristalina y la transición de fases ocurridas como resultado de la calcinación de las películas, se observó en un difractor D500 Siemens, con dispositivo para incidencia de haz rasante. Las condiciones de registro fueron:  $1^\circ$  de inclinación del haz rasante y una abertura de la rejilla de 0.6 mm. El tiempo y tamaño de paso fueron de 5s y  $0.01^\circ$  respectivamente. Radiación  $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$  (monocromador LiF).

**4.2.2.3** Microscopía de Fuerza Atómica. Para determinar la morfología de las películas, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (Nanoscope IIIa, Digital Instruments) en modo de contacto.

### 4.3. Resultados.

#### 4.3.1. TiO<sub>2</sub>. Soles con Relación Molar ROH/Ti = 100.

De la variación de los colores presentados por las diferentes capas de cada óxido, resalta la relación existente entre estos colores con la concentración del material en la superficie de vidrio. Esto último va a depender de la velocidad de remoción, del número de capas y de la concentración del sol precursor (tamaño de partícula).

Tabla 4.3 Relación de materiales sintetizados y su apariencia de acuerdo a la concentración y al número de capas, así como su relación con la edad de los soles.

Material	Concentración Rel.ROH/alcox	Edad del sol (días)	Núm. de capas.	Color	Observaciones
TiO <sub>2</sub>	100	1	1	Humo	El color es homogéneo y transparente.
		1	2	Humo(+)	
		1	3	Azul	
		1	4	Azul	
		1	5	Azul(+)	
		1	1	Humo	
		2	2	Humo(+)	
		3	3	Azul	
		4	4	Azul	
		5	5	Azul(+)	
TiO <sub>2</sub>	50	1	1	Humo	A medida que la concentración aumenta, el color se intensifica
		1	2	Azul	
		1	3	Azul	
		1	4	Amarillo	
		1	5	Amarillo	
		1	1	Humo	
		2	2	Azul	
		3	3	Azul	
		4	4	Amarillo	
		5	5	Rosa	

(+) Color un poco más intenso

De esta manera, las películas de titanía con soles con relación molar ROH/Ti = 100 presentan una variación en la coloración que comienza de color humo para la primera capa, el cual se intensifica en la segunda capa y a partir de la tercera capa, el color de la película llega a ser azul. Todas estas películas son transparentes y se obtuvo una alta repetibilidad de estas observaciones. Como se puede rescatar de la Tabla 4.3, no existe diferencia entre las películas sintetizadas

con soles de un día de edad y aquellas en las que la edad de estos va aumentando con el número de capas, esto se puede deber a que en ambos grupos de soles el tamaño de partículas es menor a 2 nm (ver tabla 4.1).

#### ✦ Características morfológicas de las películas.

El estudio de las características morfológicas de las películas se realizó por microscopía de fuerza atómica (Nanoscope, II).

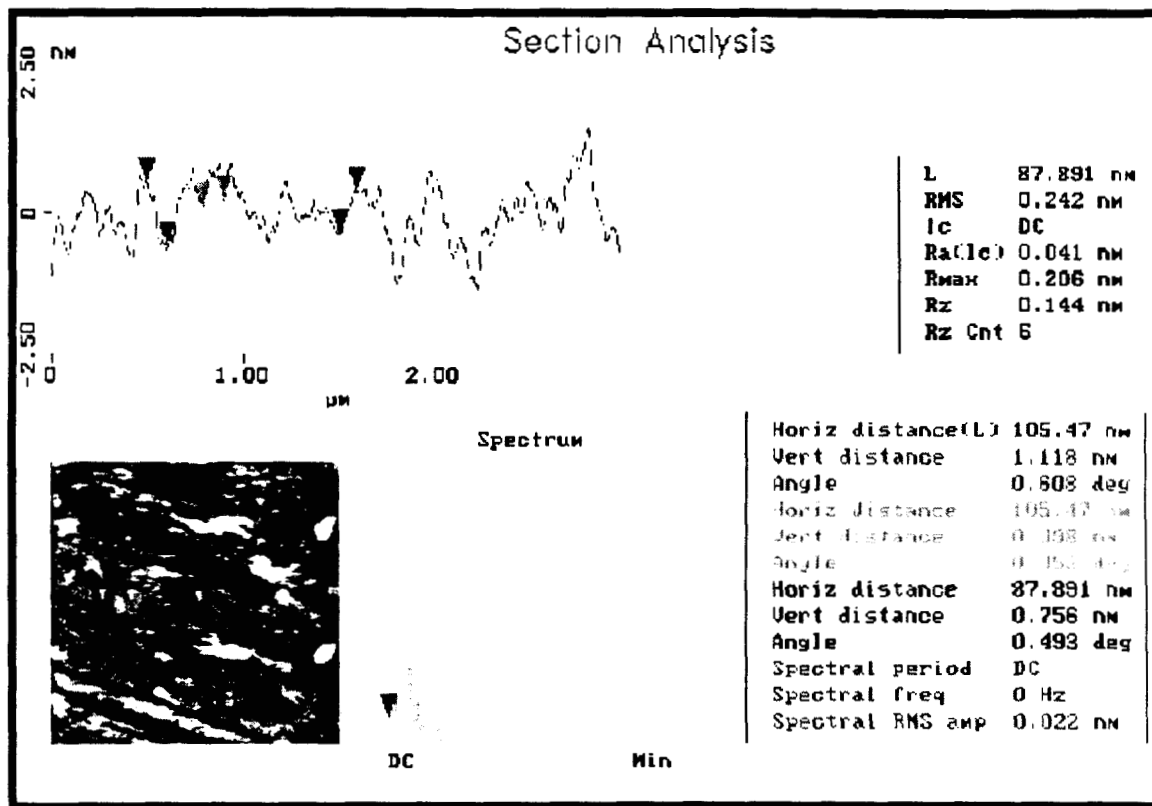
En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestra la morfología de las películas de titania a diferentes temperaturas de calcinación, donde la relación molar de los soles precursores es ROH/Ti = 100. La fig. 4.2 muestra las características morfológicas de la superficie de estas películas calcinadas a 400°C por una hora entre cada capa, mientras que en la fig. 4.3 se presentan tales características cuando el material es calcinado a esa misma temperatura pero durante 10 días; por último, en la fig. 4.4 se observa la superficie del material calcinado a 500°C por una semana. Las películas utilizadas para estas caracterizaciones, son aquellas en las que sus cinco capas fueron depositadas con soles del menor tamaño de partícula posible (soles de un día de edad).

La vista superior de las películas sin tratamiento térmico especial (fig. 4.2a) presenta una capa del óxido cuya apariencia es de racimos de pequeñas agujas. La distancia vertical promedio de esta red es de 0.098 nm y presenta una rugosidad mínima, donde el parámetro que da el grado de ésta,  $R_g$ , tiene un valor de 1.407 nm. En la fig. 4.2b, la superficie de esta misma muestra aparenta ser amorfa.

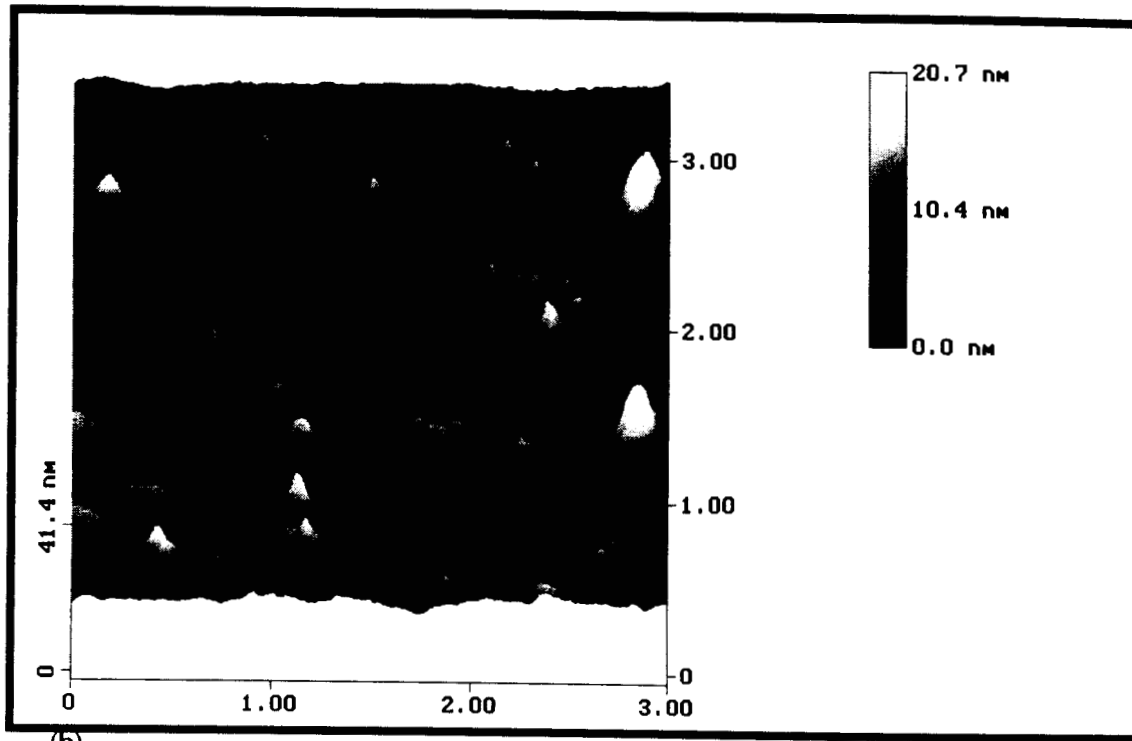
En las películas con mayor tiempo de calcinación (10 días) a la misma temperatura (400°C), al parecer existen dos zonas con diferentes formaciones, estas debidas posiblemente a que la muestra analizada comprendía la zona de división entre el vidrio sin recubrir y la película, por lo que podrían existir regiones de diferente espesor debido a los efectos iniciales de la remoción.

En la primera zona, (fig. 4.3 a y b), se observan pequeños rectángulos (120x72 nm) homogéneamente distribuidos en la superficie de la película; estos pequeños cúmulos rectangulares se pueden deber a una cristalización inicial de una estructura con ángulos internos de 90°. En una sección transversal dada de la muestra (fig. 4.3a), aumentan tanto la distancia vertical promedio de las partículas a 5.4 nm como su rugosidad ( $R_g=8.07$  nm). Mientras tanto, en la segunda zona (fig.4.3 c), los aglomerados presentados no muestran una forma definida aunque sí una regularidad en su formación.

Fig. 4.1. Películas de titania cuyos soles precursores son de relación molar ROH/alcox = 100. Tratamiento térmico a 400°C durante 1 hr entre cada capa. (a) vista superior y análisis de las películas, (b) vista de la superficie.

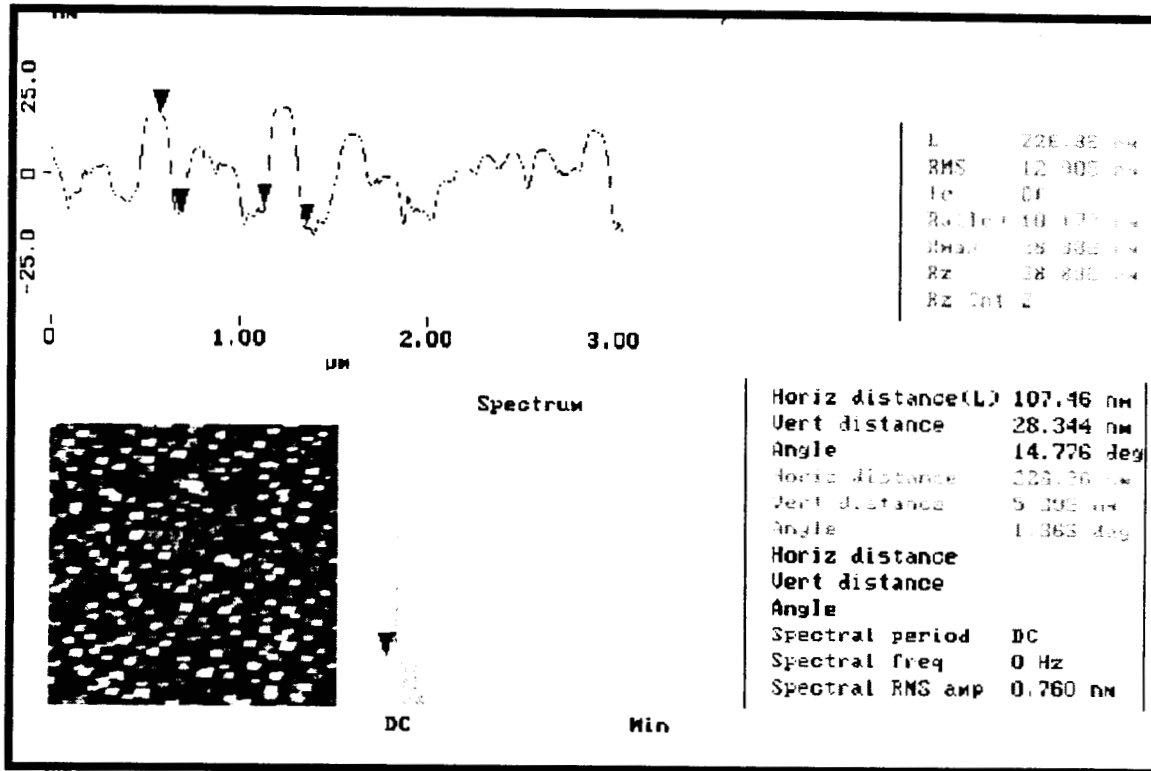


(a)



(b)

Fig. 4.2. Películas de titania cuyos soles precursores son de relación molar ROH/alcox = 100. Tratamiento térmico a 400°C durante 10 días. (a) vista superior y análisis de las películas, (b) vista de la superficie de la película y (c) otra zona de la misma muestra.



(a)



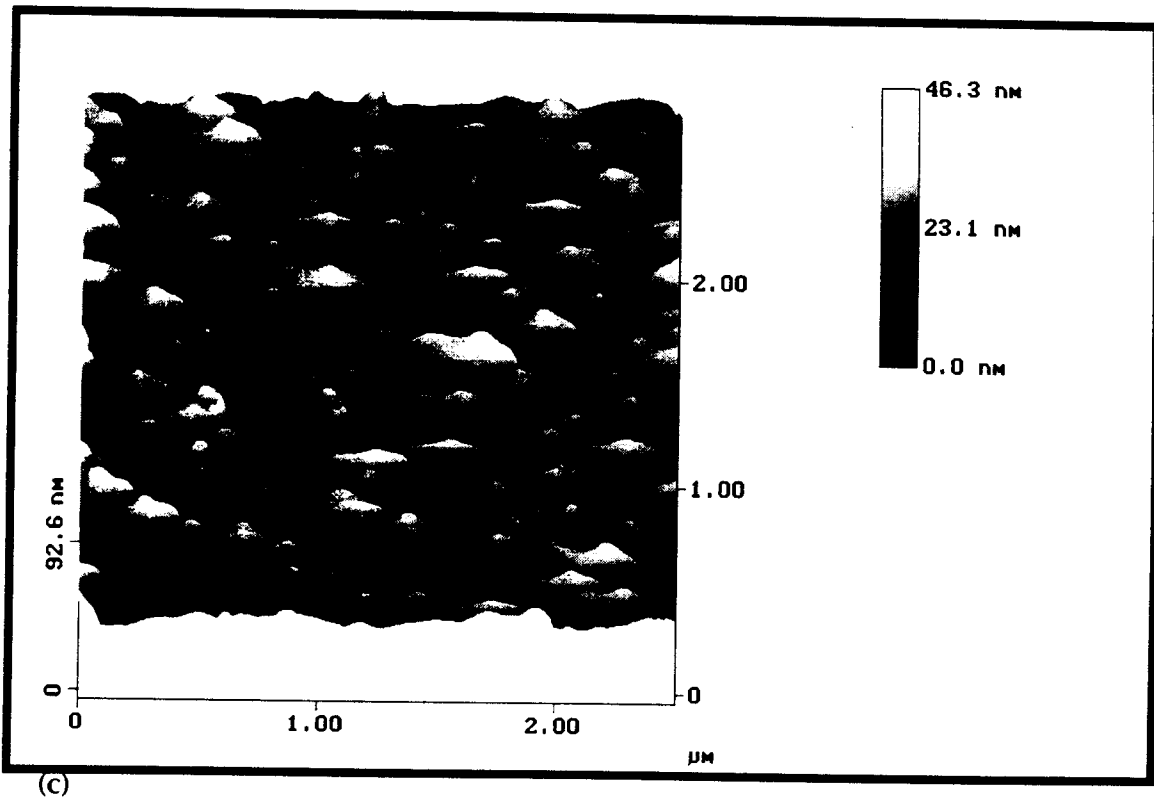
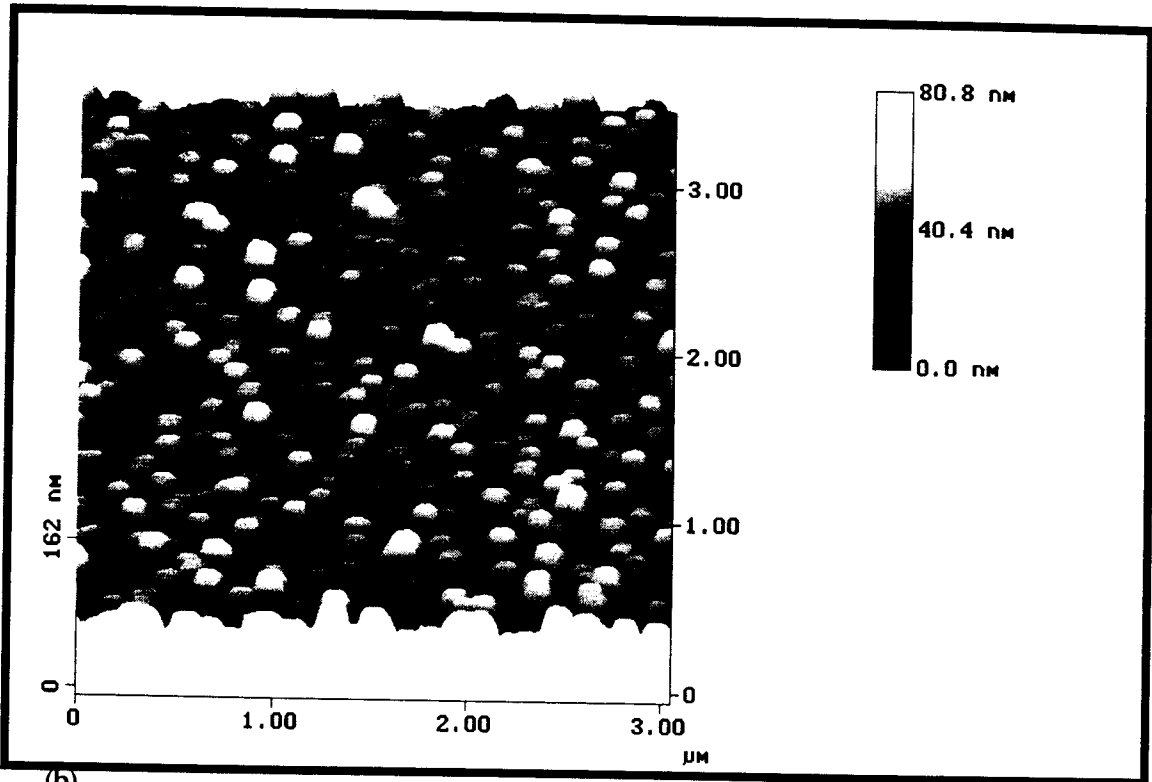
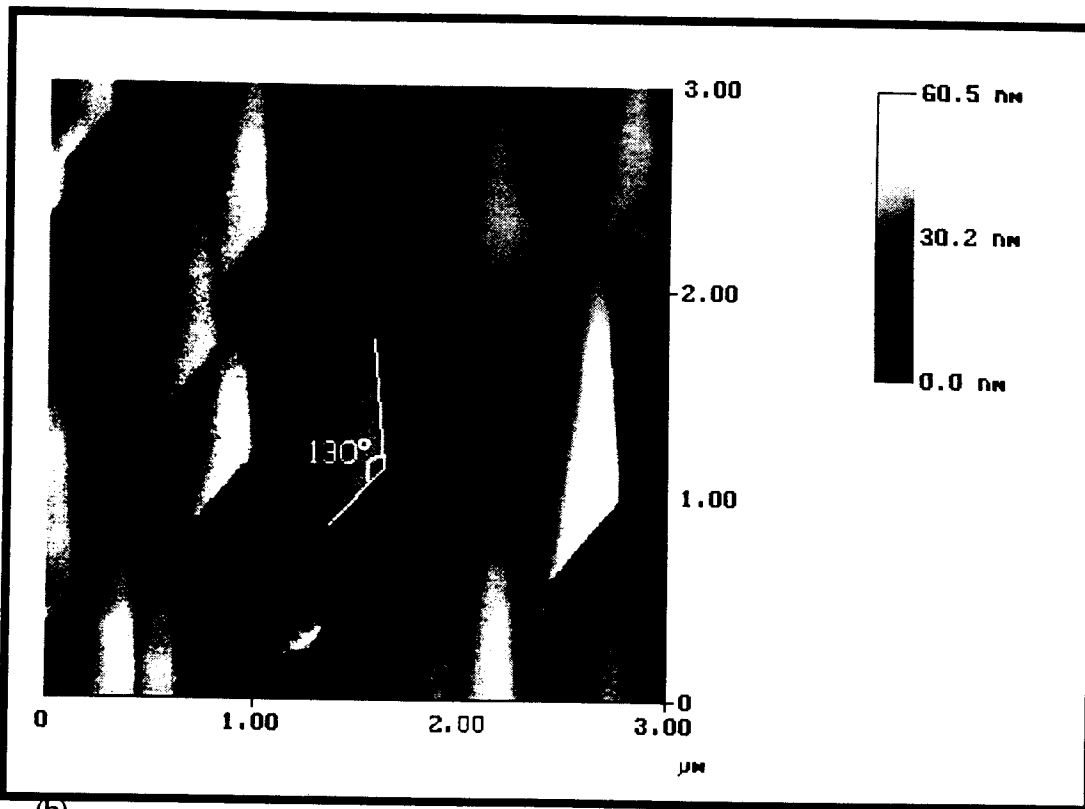
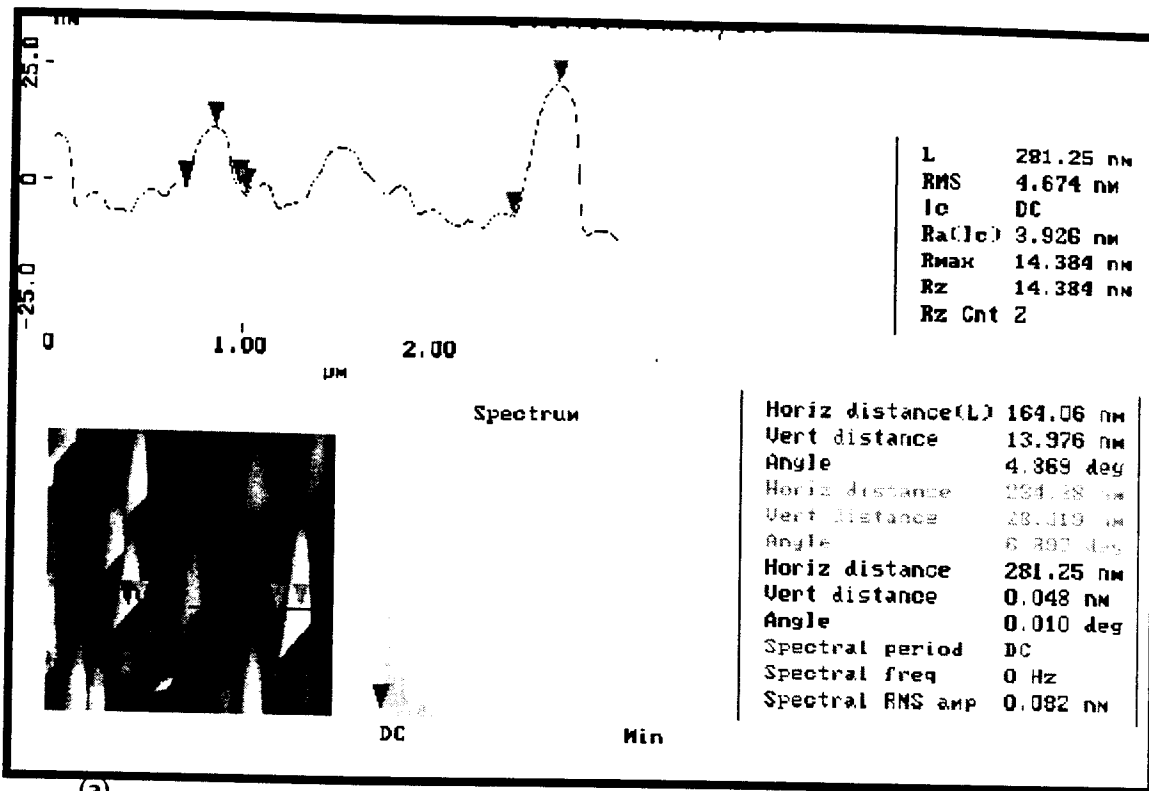


Fig. 4.3. Películas de Titania de soles precursores de relación molar ROH/alcox=100. Tratamiento térmico a 500°C durante 7 días. (a) Vista superior y análisis de la morfología, (b) vista de la superficie.



Finalmente, para conocer el efecto de la temperatura sobre el material, se aumentó la temperatura a 500°C y se mantuvo durante una semana. A estas condiciones, la estructura regular de pequeños rectángulos se transforma a triángulos homogéneamente distribuidos en la superficie, donde el ángulo obtuso observado tienen un valor aproximado de 130°. Como es de esperarse, aumentan significativamente la distancia del fondo a la superficie de esta capa cristalina (28.32 nm), sin embargo, la rugosidad de esta muestra parece mantenerse e incluso disminuir en comparación a cuando es calcinada a 400°C ( $R_g = 5.5$  nm).

El incremento de la distancia vertical y de la rugosidad se debe a la presencia de cristales y a la variación en la conformación de estos. Esta distancia se refiere al valor promedio del perfil vertical de la superficie rugosa.

#### ✦ Características Estructurales.

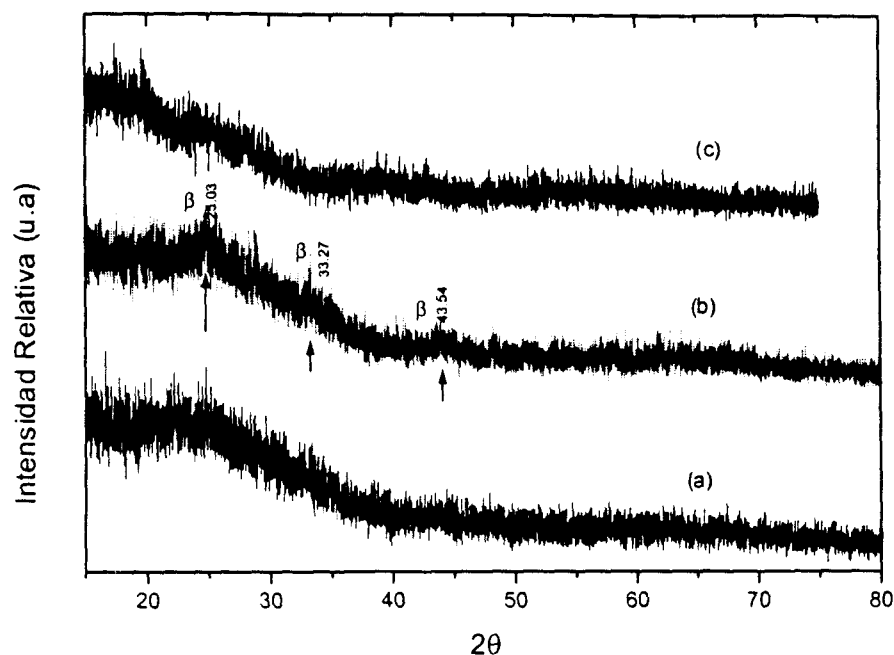
En la figura 4.4 se presenta la variación estructural de las películas de titania sobre vidrio Pyrex, donde la concentración de los soles utilizados es  $ROH/Ti = 100$ .

Las muestras fueron calcinadas a las temperaturas abajo mencionadas, determinando regularmente las características estructurales presentadas en ese tiempo. Aquí sólo se reportan los tiempos en los cuáles fue posible ver una cristalización.

Según esta técnica de caracterización (rayos X de haz rasante) no existe una cristalización definida aún en las muestras calcinadas a 400°C por diez días. Este es un resultado un tanto contrario al mostrado por microscopía electrónica, donde a esta temperatura se observan núcleos de cristalización definidos.

Sin embargo, si recordamos que el espesor de la película es muy delgado, entonces podríamos suponer que el haz de rayos-X no puede detectar todo lo que sucede en el seno de una película tan delgada.

Fig. 4.4. Variación estructural de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio Pyrex, en función de los tiempos y temperaturas de cristalización. Concentración de los soles precursores ROH/alcox. = 100. (a) 400°C por 12 días, (b) 500°C por siete días y (c) 550°C por 14 días.  $\beta$ : Fase cristalina  $\beta$  de  $\text{TiO}_2$ .



A 500°C durante 7 días, se observa una incipiente cristalización (fig. 4.5) de la fase  $\beta$  de la titania y nula presencia de anatasa. Cuando se incrementa la temperatura a 550°C sostenida durante 14 días, la pobre cristalización de la fase  $\beta$  desaparece, lo cual puede ser por una transición de fases de  $\beta$  a anatasa, puesto que esta transición se presenta en el rango de temperaturas entre 500 y 600°C (JCPDS-ICDD, tarjeta 35-88).

En los polvos de titania preparados a partir de los mismos soles utilizados para depositar las películas sobre el portaobjetos, la estructura cristalina predominante, aún a los 400°C, es la anatasa. La diferencia entre las formas de obtención de los xerogeles (depositados o no), nos llevaría a considerar a los procesos de condensación y evaporación como inductores en la generación de también, diferentes tipos de estructuras cristalinas.

Recordemos que en la obtención de películas, las etapas de condensación y evaporación están sobrepuestas y que la presencia del sustrato genera fuertes tensiones; de aquí que se favorezca un crecimiento de la red cristalina bidimensional, lo que favorece la cristalización de estructuras de menor densidad (anatasa:  $3.925 \text{ g/cm}^3$ , rutilo:  $4.252 \text{ g/cm}^3$ ).

#### 4.3.2. Películas de $\text{TiO}_2$ . Soles precursores de Relación Molar $\text{ROH/Ti} = 50$ .

Como ya se ha mencionado, la coloración mostrada por las películas depende tanto de la concentración del sol como del número de capas. Esto último resalta en las películas producidas con soles de relación molar  $\text{ROH/Ti} = 50$ . Por ejemplo, en las películas (formada por 5 capas) en las que los soles precursores eran más diluidos, esto es  $\text{ROH/Ti} = 100$ , el color fue azul; en el caso de películas producidas con soles de mayor concentración ( $\text{ROH/Ti} = 50$ ) este mismo color se presentó en la tercera capa (Fig. 4.5a, 1C3). A partir de la cuarta capa, se pudo notar una diferencia entre las películas producidas por soles de un día de sintetizados para cada una de las capas y aquellas obtenidas con soles cuyos tamaños de partícula aumentaban con el tiempo para cada capa.

En el primer caso, la cuarta capa presentó un color amarillo que se mantuvo en la última (Fig. 4.5, 1H1) y en el segundo caso, un color amarillo un poco más intenso se presentaba en la cuarta capa, variando a color rosa/durazno en la última (Fig. 4.5, 1H5).

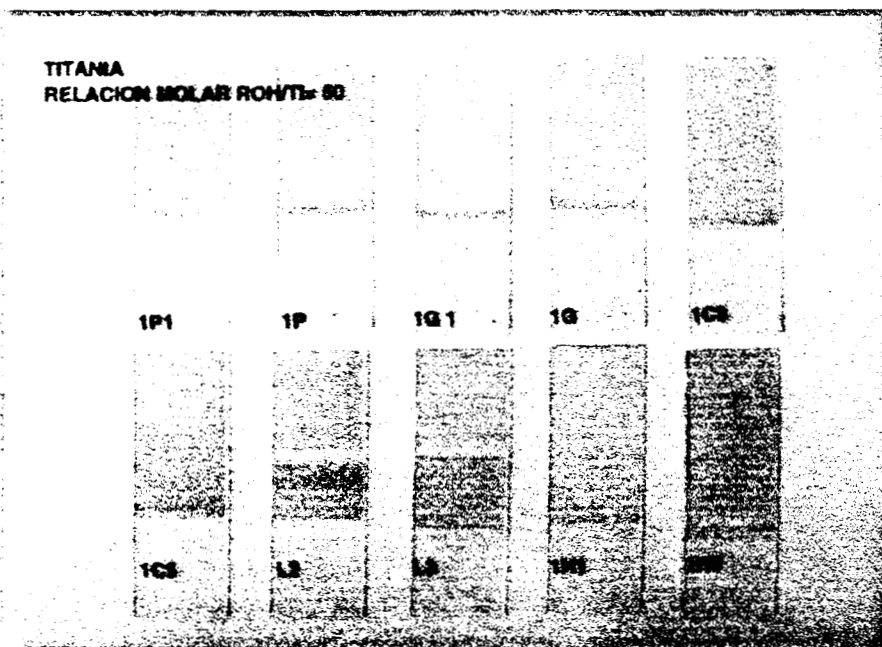
Todas las películas de titania sintetizadas según el procedimiento anteriormente descrito, son suaves al tacto, transparentes y presentan homogeneidad en el color, además, con el tratamiento térmico posterior no existe variación de color o fracturas en la película, esto último inclusive a escala microscópica.

Anterior a la producción de las películas ya descritas, se realizaron experimentos para la obtención de películas con soles donde se variaba tanto la dilución de los soles como la cantidad de catalizador para hidrólisis. Este es el caso de la muestra

L4 (Fig. 4.5b, color verde) cuya relación molar del sol precursor fue ROH/Ti=40 y  $H^+/Ti=0.3$ . En este ejemplo, solo se depositaron tres capas y en la última capa, la edad del sol fue de 41 días (mayor tamaño de partículas). Otro experimento realizado, fue la variación de la velocidad al momento de sacar el portaobjetos del seno del sol, lo que produjo distintas coloraciones en la película final (ver fig. 4.5c, L). El experimento anterior se inicio al sacar el portaobjetos a la velocidad de 1.52 mm/s, cuando estuvo fuera la mitad del portaobjetos recubierto, se aumentó la velocidad. De lo anterior, es posible notar que la velocidad de remoción del sustrato es una variable importante que afecta el espesor de la película final.

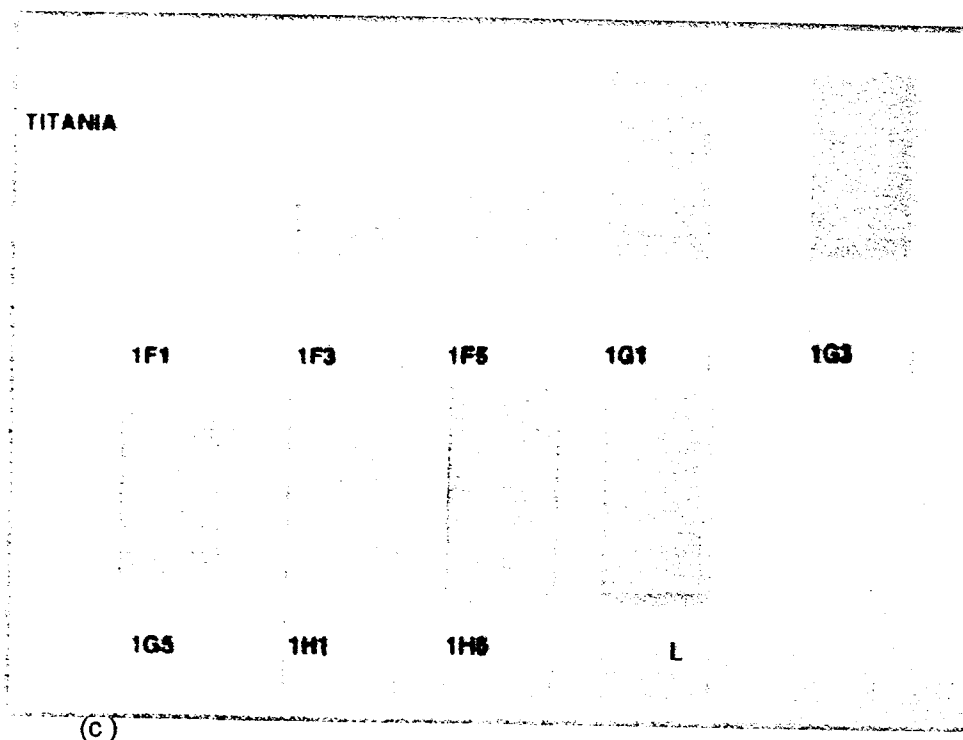
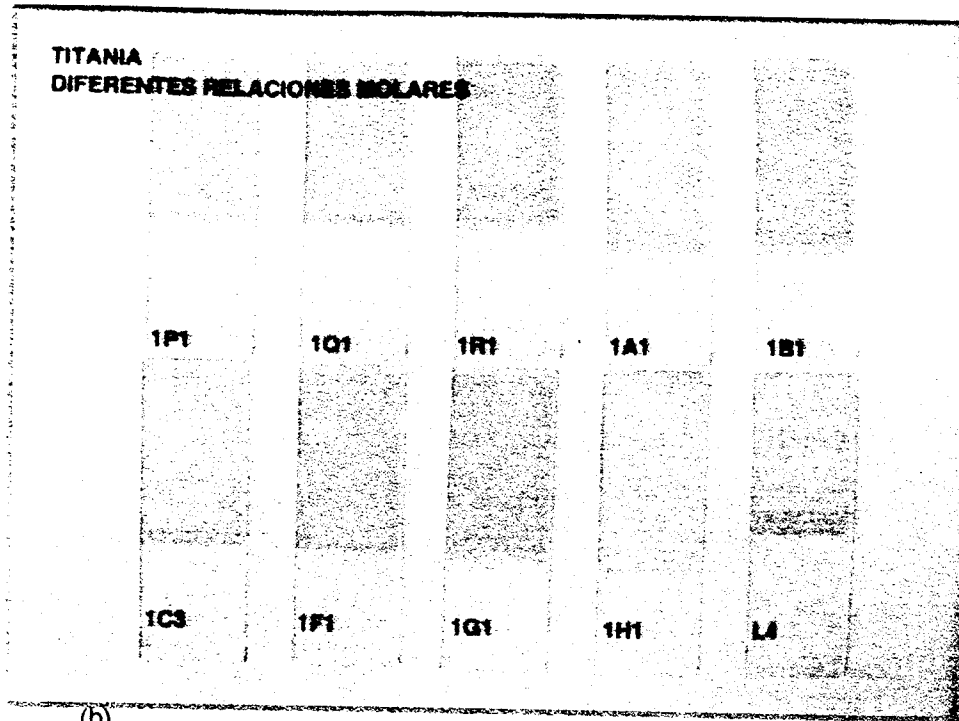
Aun cuando se trata de observaciones puramente cualitativas, puesto que no se realizaron mediciones del espesor de la película, se puede proponer que cuando se incrementa la velocidad, aumenta el espesor de la película, puesto que existe un menor tiempo para que el exceso de fluido pueda regresar al seno del sol, condensando sobre la superficie del sustrato. Esto se podría comprobar de alguna manera con el color verde presentado al aumentar la velocidad, que es el mismo color que se presenta en películas cuyo sol precursor es de relación molar ROH/Ti=40.

Fig. 4.5. Fotografías de las películas de titania sintetizadas con soles de diferentes relaciones molares ROH/alcox.



(a)

Fig. 4.5 (cont). Fotografía de las películas de titanio sintetizadas con soles de diferentes relaciones molares ROH/alcox.



#### ❖ Características morfológicas.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestra la morfología de las películas de titania a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, donde la relación molar de los soles precursores es igual a  $\text{ROH/Ti} = 50$ . Esta morfología se observó a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM; Nanoscope II).

Específicamente, la fig. 4.6 muestra las características de la superficie de la película calcinada a  $400^{\circ}\text{C}$  por una hora entre cada capa, en la fig. 4.7 se presenta la variación de estas características a esta misma temperatura ( $400^{\circ}\text{C}$ ) pero diez días después; finalmente, en la fig. 4.8, se trata de los mismos materiales, pero calcinados a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 14 días.

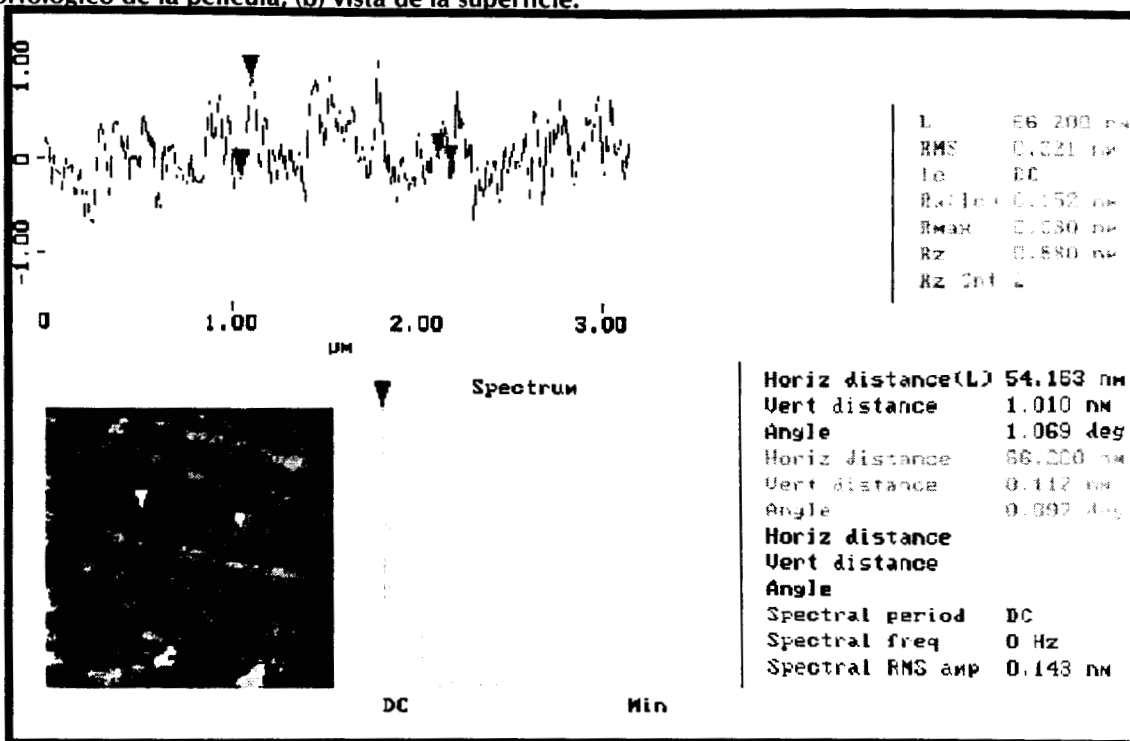
La apariencia de la superficie de las películas cuyo tratamiento térmico consistió en calcinaciones a  $400^{\circ}\text{C}$  por 1h entre cada capa, es de polvo depositado (fig. 4.6a). De perfiles irregulares, con pequeños aglomerados con una distancia vertical promedio entre el fondo y la superficie de aproximadamente  $0.112\text{ nm}$  y horizontalmente miden  $66.2\text{ nm}$  (Fig. 4.6a). Esta superficie presenta muy poca rugosidad ( $R_g = 0.524$ ).

El perfil de una sección de la muestra, el tamaño promedio de las partículas ahí depositadas y la rugosidad de las películas, son parámetros que se ven afectados con el incremento de la temperatura, esto por el lento proceso de cristalización de los óxidos depositados.

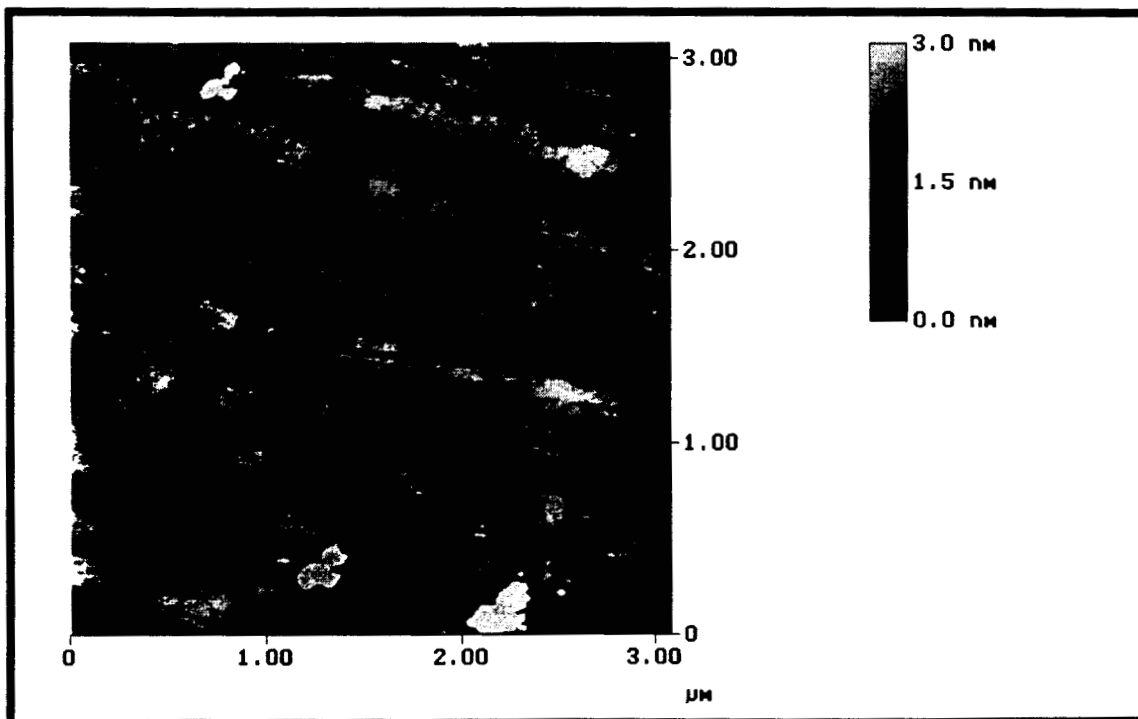
De esta manera, cuando las muestras se calcinan a  $400^{\circ}\text{C}$  por 10 días (fig. 4.7.) se observa la aparición de pequeños cúmulos dispersos en forma aleatoria en la superficie de la película. Estos pequeños cúmulos aunque no presentan una estructura definida se pueden deber a una cristalización inicial dentro de la película que altera la superficie de esta. La rugosidad es tres veces mayor ( $R_g = 1.544\text{ nm}$ ) que antes de este tratamiento térmico ( $400^{\circ}\text{C}/10\text{d}$ ) y en la fig. 4.7a se puede notar una modificación del perfil de la película, ahora con formas un poco más planas a excepción de los lugares en los que se encuentran los núcleos cristalinos; de esta forma, la distancia vertical promedio de estos últimos es de  $1.071\text{ nm}$  y horizontalmente miden  $125.93\text{ nm}$ .



Fig. 4.6. Películas de Titania cuyos soles precursores son de relación molar ROH/alcox=50. Tratamiento térmico a 400°C durante una hora entre cada capa. (a) vista superior y análisis morfológico de la película, (b) vista de la superficie.



(a)



(b)

Fig. 4.7. Películas de Titania con soles precursores de relación molar ROH/alcox = 50. Tratamiento térmico a 400°C durante una hora entre cada capa. (a) vista superior y análisis morfológico de la película, (b) vista de la superficie.

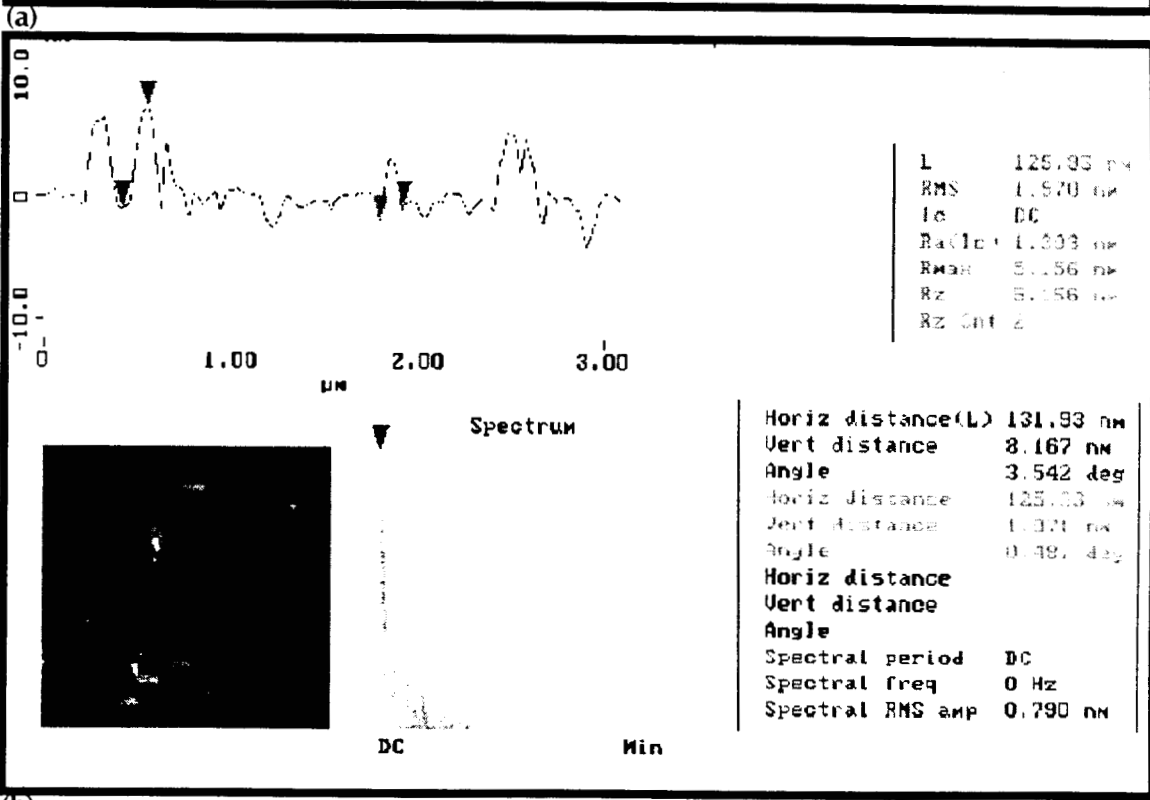
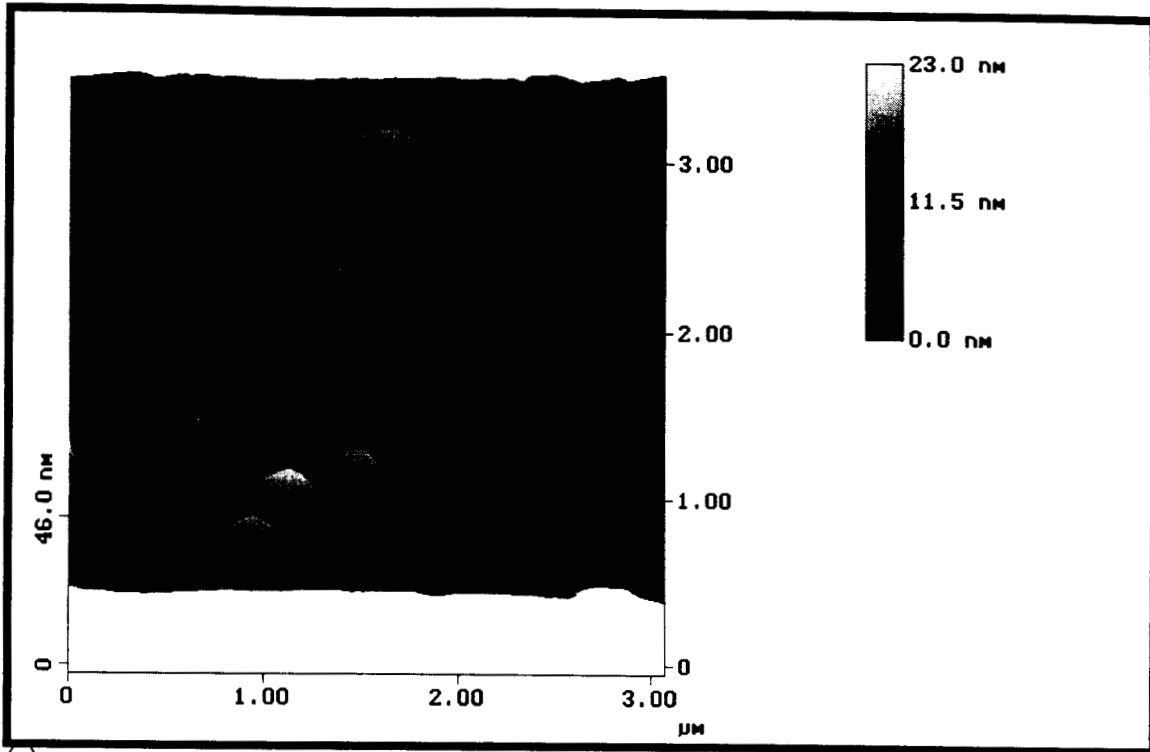
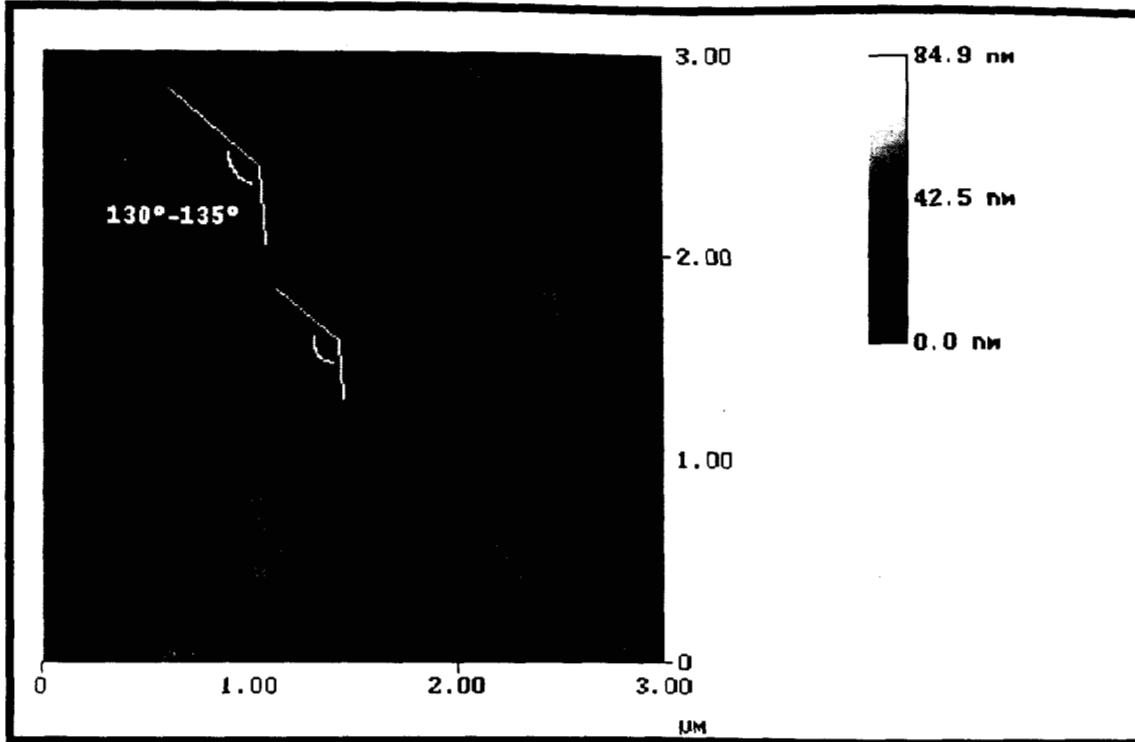


Fig. 4.8. Películas de titania con cuyos soles precursores fueron de concentración ROH/alcox=50. Tratamiento térmico a 500°C durante 7 días.



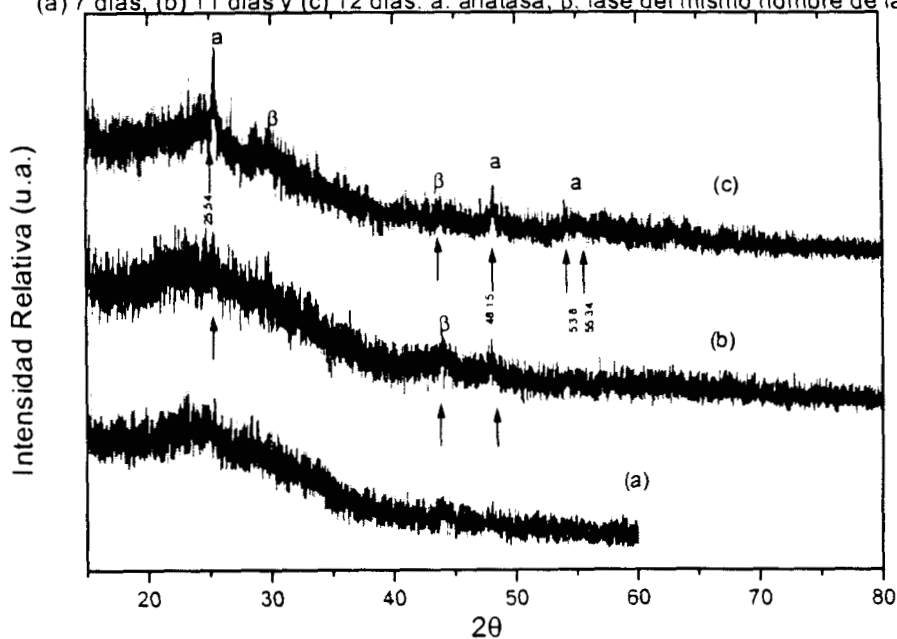
A 500°C durante 7 días, lo que antes eran cúmulos aleatoriamente dispersos, se transforman en triángulos obtusos homogéneamente distribuidos (fig. 4.8). Los ángulos de estos cristales en la superficie varían entre 130 y 135° y la rugosidad de esta muestra se incrementa a 4.5 nm, al contrario del proceso que se presenta en las películas de soles de menor concentración, donde el valor de Rg parece disminuir cuando se pasa de 400°C a 500°C. Sin embargo, el valor final es similar. Lo anterior es hasta cierto punto esperado debido a los eventos en la superficie de las películas: en el caso de los materiales con menor concentración, a 400°C se presenta una cristalización mayor y más homogénea sobre la superficie que en los materiales de concentración ROH/Ti=50, lo cual incrementa la rugosidad del primero. Mientras que a 500°C pareciera que la estructura cristalina es similar en ambos casos por lo cual el reacomodo deberá ser similar y presentar menor rugosidad. De la fig. 4.8 la distancia vertical promedio de estos cristales es de 0.821 nm, mucho menor que la de los cristales de menor concentración.

#### ✦ Características Estructurales.

En esta sección se presentan las características estructurales de las películas de titanía a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación. De la misma manera que con todas las películas caracterizadas con esta técnica, aquí se presentaran sólo los tiempos a los que se presentaba una diferencia con las señales de cristalización.

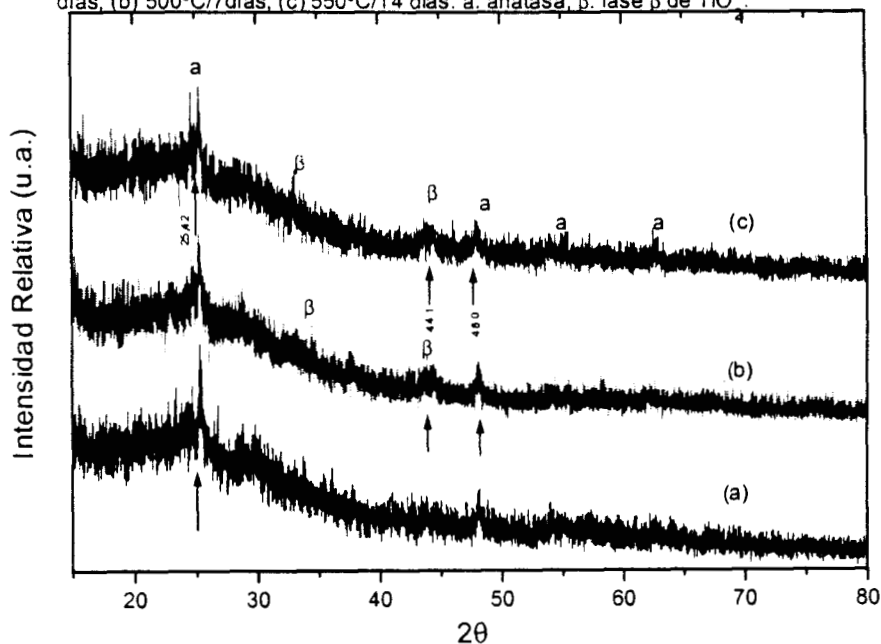
En la fig. 4.9 se presenta la evolución estructural de las películas de titanía depositadas en vidrio Pyrex, variando los tiempos de calcinación a temperatura constante. A los 11 días se comienza a presentar una incipiente cristalización debida a la formación de anatasa; esta cristalización aumenta un día después (12 días).

Fig. 4.9. Evolución estructural de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio Pyrex a una temperatura de calcinación de  $400^\circ\text{C}$ . Relación molar de los soles  $\text{ROH}/\text{alcox}=50$ .  
(a) 7 días, (b) 11 días y (c) 12 días. a: anatasa,  $\beta$ : fase del mismo nombre de la titanía



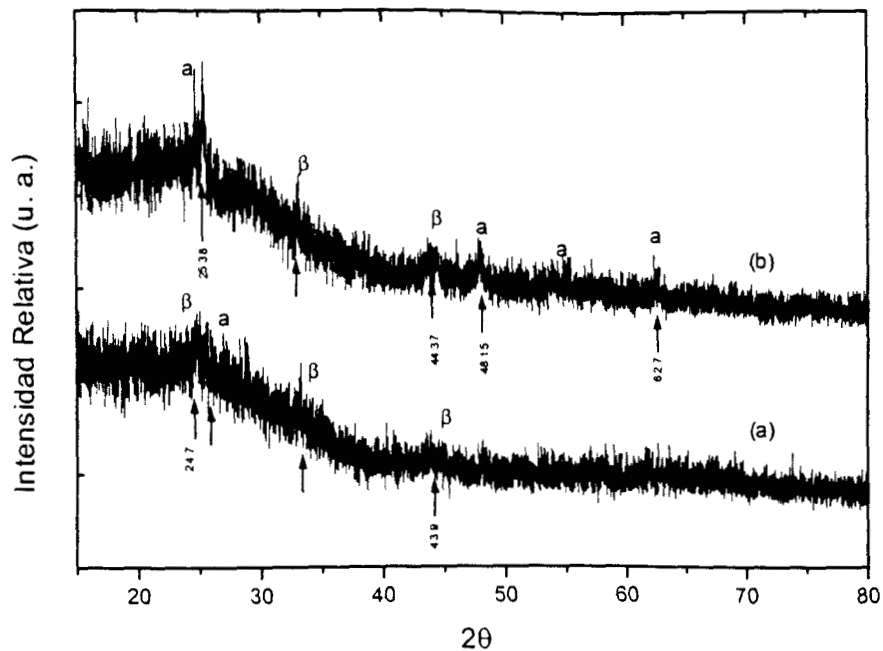
En la figura 4.10 podemos ver la variación estructural con el incremento de la temperatura. Desafortunadamente en la imagen presentada no se resuelven adecuadamente los picos, sin embargo, del resultado directo en el difractómetro, se pueden realizar los comentarios siguientes: a 400°C/12 días se presenta la formación de la fase anatasa de la titania, cuando se incrementa la temperatura hasta 500°C aparecen unas señales características de la fase  $\beta$  y a 550°C durante 14 días se presentan las mismas fases,  $\beta$  y anatasa, pero con mayor cristalinidad.

Fig. 4.10. Patrones de cristalización de Películas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio Pyrex a diferentes tiempos y temperaturas de cristalización. Relación molar de los soles ROH/ alcox=50. (a) 400°C/12 días, (b) 500°C/7 días, (c) 550°C/14 días. a: anatasa,  $\beta$ : fase  $\beta$  de  $\text{TiO}_2$ .



En la figura 4.11, se presentan las características estructurales de dos tipos de películas de titania con diferentes concentraciones y tamaños de partículas. Resalta la diferencia en el tipo y definición de las líneas de difracción de cada una. Esta diferencia se debe al tamaño de partícula depositado y por lo tanto al espesor de la película.

Fig. 4.11. Comparación de patrones de difracción de rayos-X de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir de soles con diferentes concentraciones. (a) Películas con soles de relación molar ROH/Ti = 100, a 500°C/7 días; (b) Películas con soles de relación molar ROH/Ti = 50, a 550°C/14 días



#### 4.3.3. Películas de Óxidos Mixtos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (50%/50%).

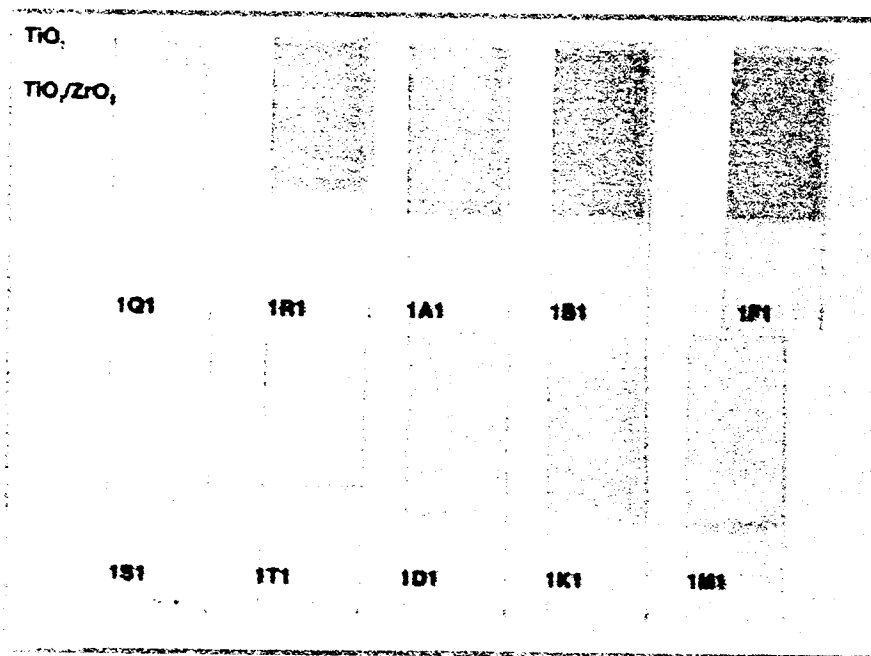
En la Tabla 4.4 se presenta la relación de colores de las películas de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50%/50%) y en la Fig. 4.12 la apariencia de este tipo de películas.

El color observado de estas películas, después de haber depositado cinco capas, no es homogéneo, sin embargo, ciertos colores resaltan entre cada capa y son los que se mencionaran. Al igual que en las películas de titania (ROH/Ti = 50), en estos óxidos existe una diferencia de los colores dependiendo de la edad del sol utilizado, así, cuando se utilizan soles de un día de edad para cada capa, la película formada es color amarillo y cuando la película se prepara a partir de soles cuyos tamaños de partículas aumentan con el tiempo, estas presentan un color rosa/durazno.

Tabla 4.4. Relación de materiales sintetizados y su apariencia de acuerdo a la concentración y al número de capas, así como su relación con la edad de los soles en películas de Oxidos Mixtos.

Material	Concentración Rel.ROH/alcox	Edad del sol (días)	Núm. de capas.	Color	Observaciones
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> 50%/50%	100	1	1	Humo	En el caso de los Materiales mixtos El color no es homogéneo y es más claro. Sigue siendo transparente.
		1	2		
		1	3		
		1	4		
		1	5		
	100/100	1	1	Amarillo	El color mencionado es el que predomina.
		2	2	Azul	
		3	3		
		4	4		
		5	5	Rosa/Durazno	
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> 92%/8%	100/100	1	1	Azul	El color es más claro y las observaciones son similares a en el caso anterior.
		1	2		
		1	3		
		1	4		
		1	5	Verde	

Fig. 4.12. Fotografías de películas de Oxidos Mixtos TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (50%/50%)



#### ✦ Características Morfológicas.

Al igual que en las secciones anteriores, en esta se describirán las características morfológicas de las películas a diferentes temperaturas, para lo cual se hará referencia a las figuras 4.13, 4.14 y 4.15.

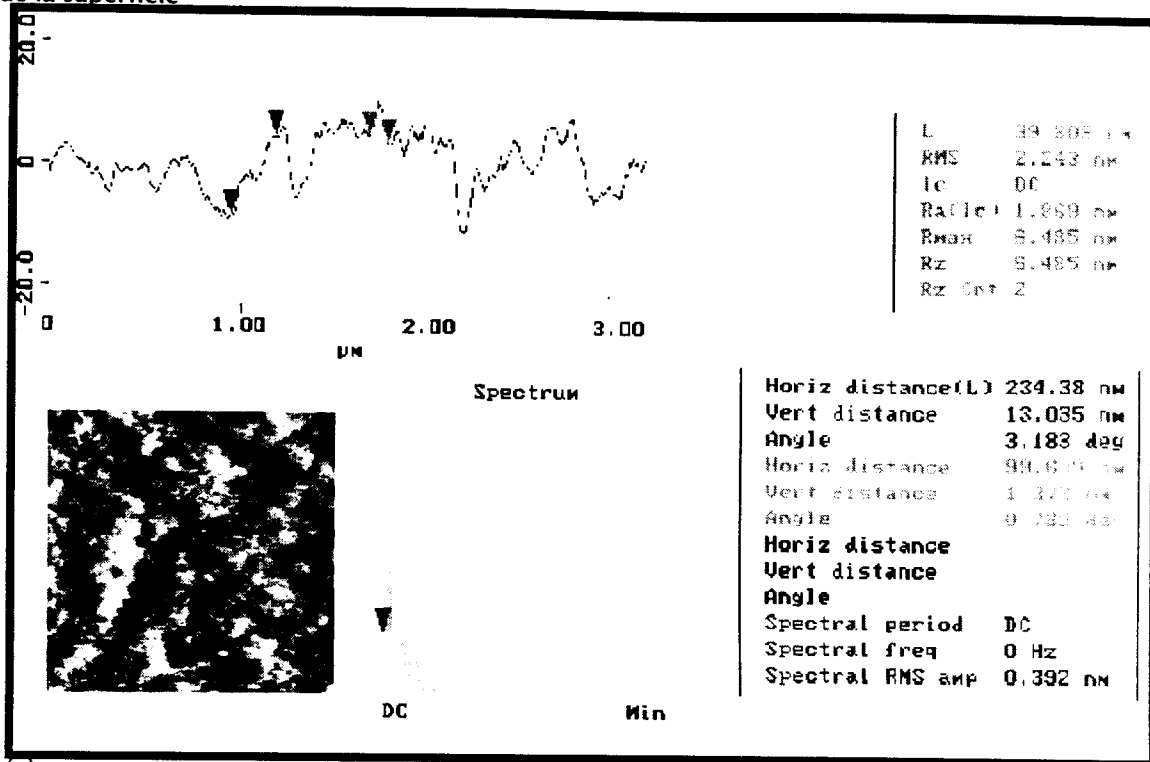
La película formada por 5 capas de óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50%/50%) con ciclos de calentamiento a  $400^\circ\text{C}$  por una hora entre cada capa, vista desde arriba tiene apariencia de una estructura demasiado ramificada (fig. 4.13a). Esta estructura presenta una rugosidad cinco veces mayor a la observada por las películas de titania pura a estas mismas condiciones de calcinación, lo que es posible sentir al tocar el material. El valor de  $R_g$  es igual a 4.84 nm.

Del análisis de la sección transversal en una muestra de la película, se puede rescatar las distancias verticales promedio de un perfil muy irregular (fig. 4.13a): la distancia vertical promedio del fondo a la superficie de este perfil tiene un valor de 1.37 nm y horizontalmente pueden llegar a medir 100 nm. La superficie de esta película a un acercamiento de  $3\ \mu\text{m}$  tiene apariencia amorfa (4.13b).

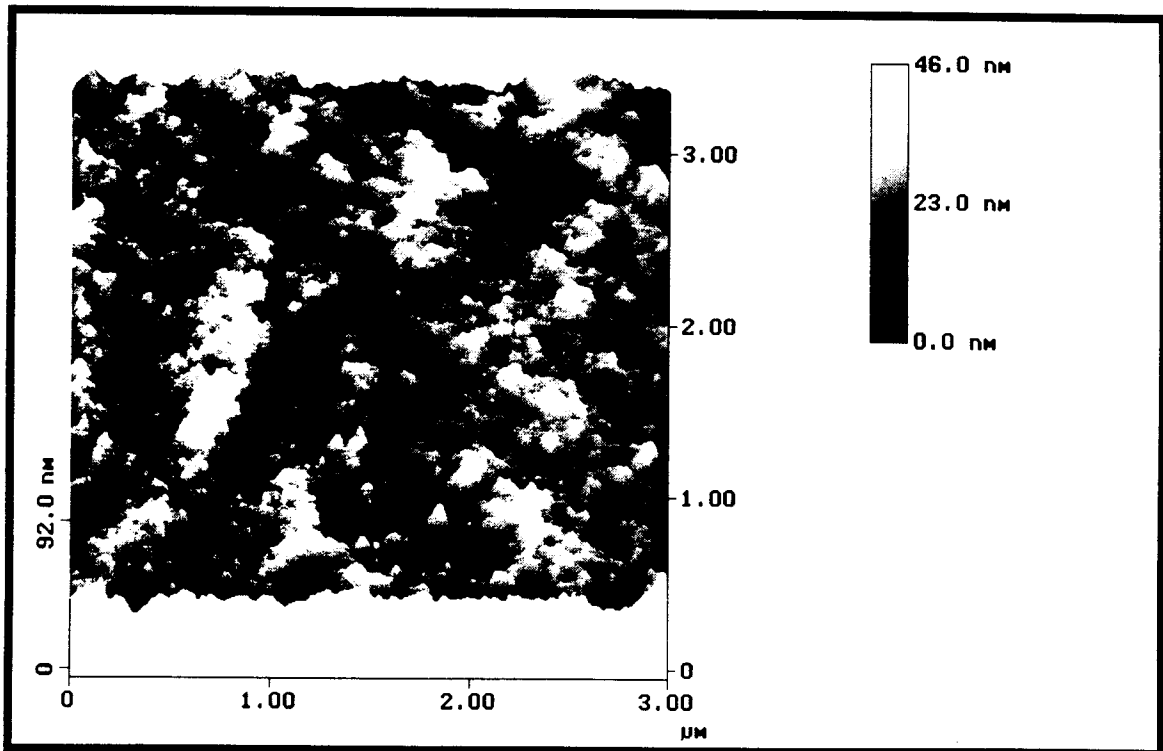
A la misma temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ) pero diez días después, la estructura ramificada se compacta generando una superficie con largos cúmulos de rugosidad similar a la anteriormente mencionada ( $R_g=4.59\ \text{nm}$ ) (fig. 4.14). Parecería que existe un "alisamiento" de los perfiles de la película depositada, una densificación de la película. Lo anterior puede ser la representación de un proceso de sinterización de la película. Debido a este alisamiento las distancias promedio (vertical y horizontal) no fueron calculadas.



Fig. 4.13. Películas de Oxidos Mixtos  $TiO_2/ZrO_2$  50/50 sobre vidrio Pyrex. Tratamiento térmico a  $400^\circ C$  por una hora entre cada capa. (a) vista superior y análisis de la morfología en la película, (b) vista de la superficie

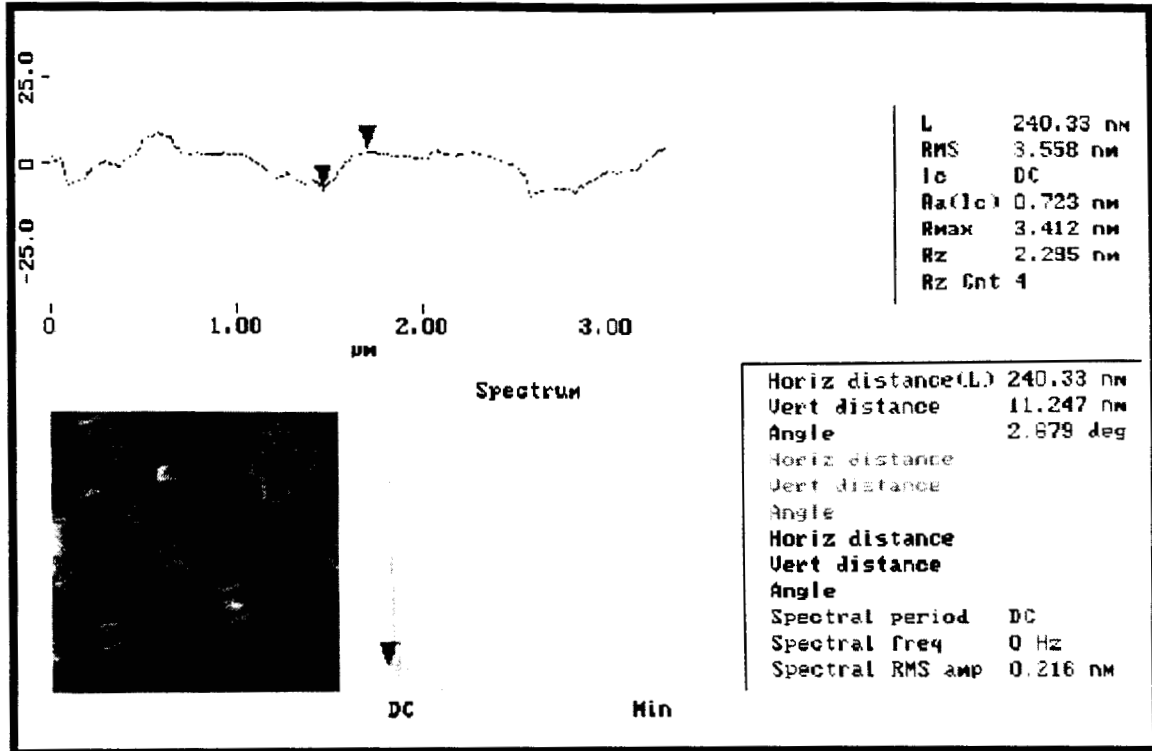


(a)

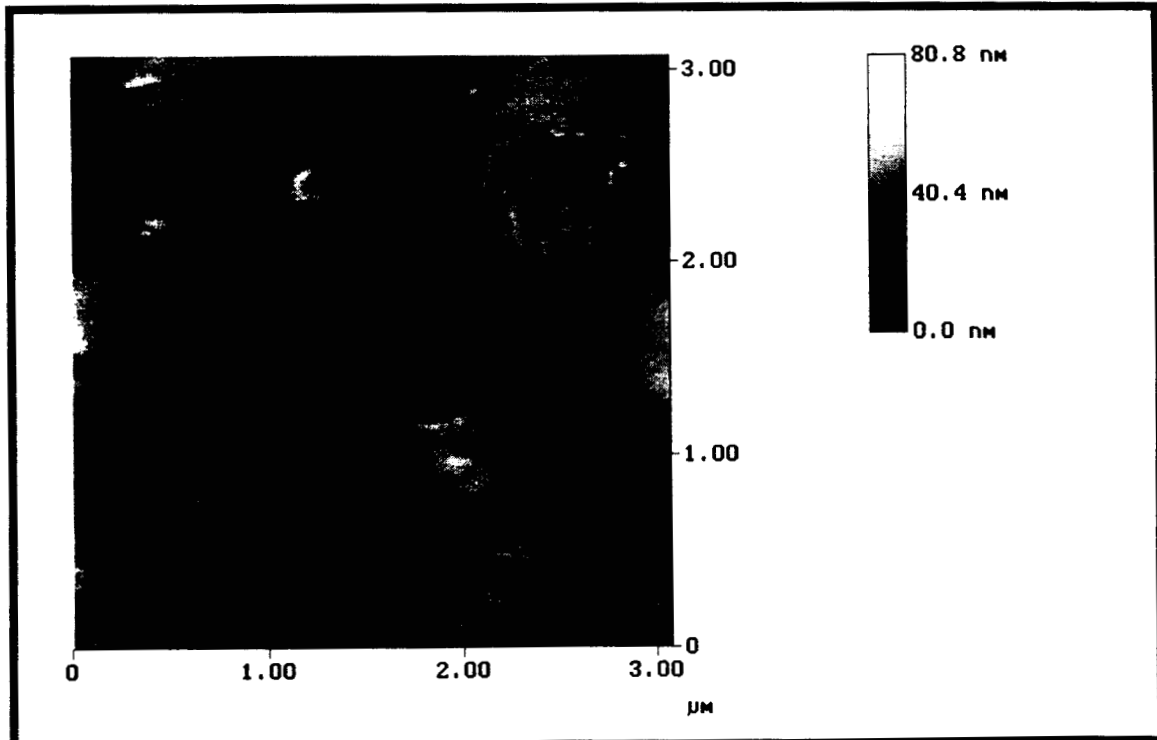


(b)

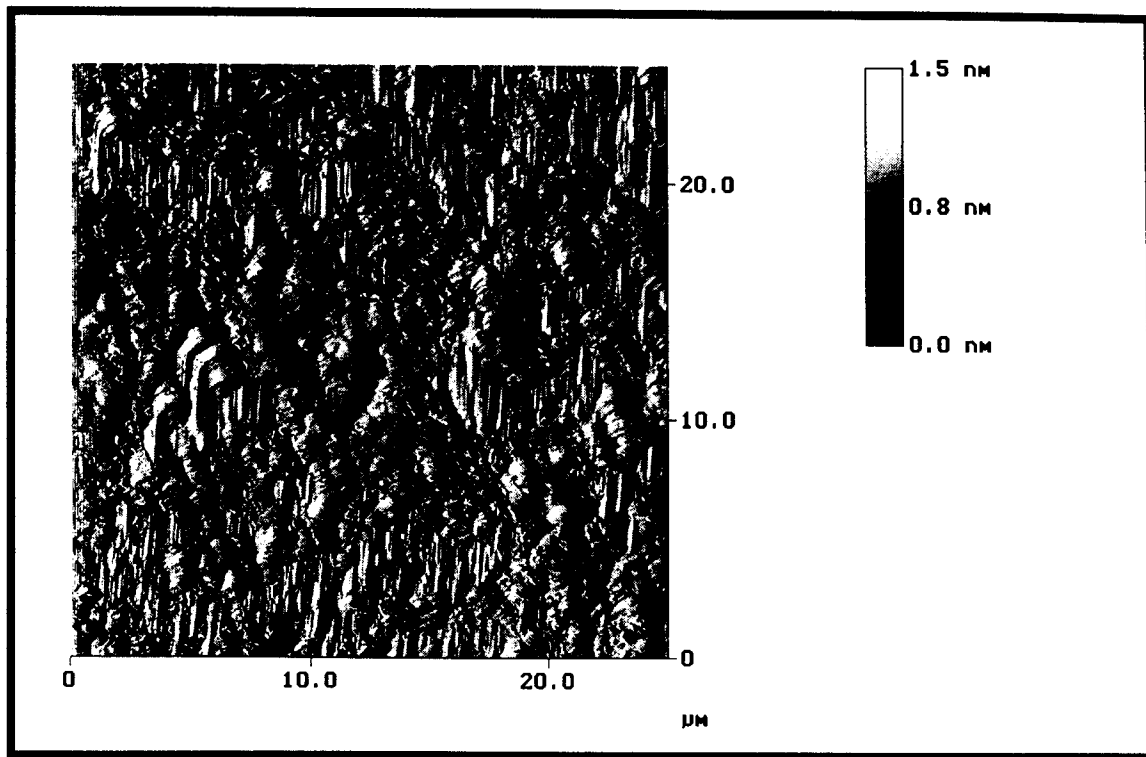
Fig. 4.14. Películas de Oxidos Mixtos  $TiO_2/ZrO_2$  50/50 sobre vidrio Pyrex. Tratamiento térmico a  $400^\circ C$  durante 10 días. (a) vista superior y análisis de la morfología en la película, (b) vista de la superficie a  $3 \mu m$  de acercamiento y (c) mismo material con acercamiento a  $20 \mu m$ .



(a)



(b)



(c)

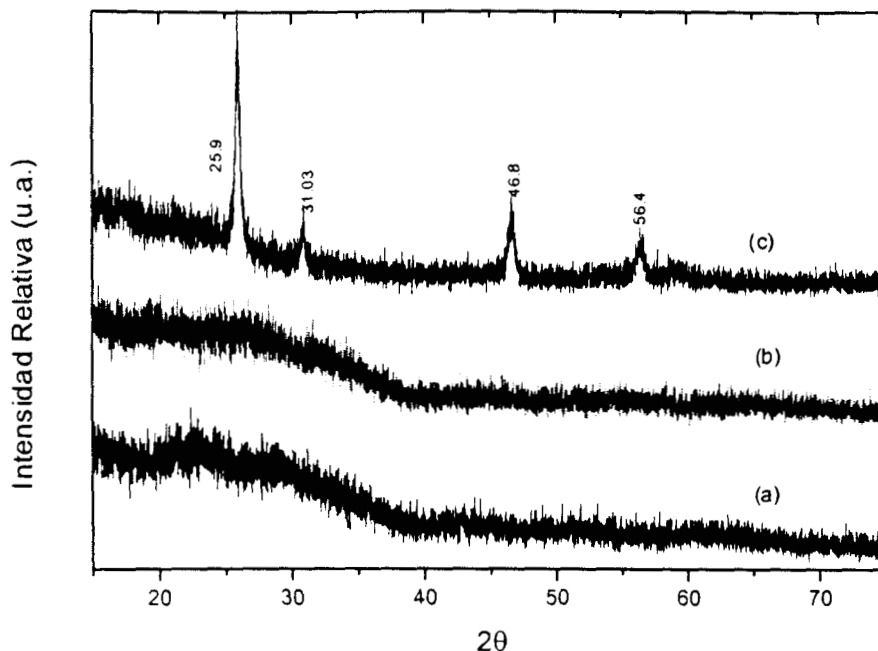
#### ✦ Características Estructurales.

El comportamiento estructural de los óxidos mixtos de relación equimolar, se presenta en la figura 4.16; aquí podemos ver que la película es amorfa hasta los 500°C. A 550°C durante 14 días se forma una solución sólida de la fase tetragonal del  $ZrO_2$ , existiendo buena cristalización.

Según el diagrama de fases del sistema  $TiO_2/ZrO_2$  (ver Antecedentes), cuando existen óxidos mixtos de composición equimolar (50%  $TiO_2$ , 50% de  $ZrO_2$ ) se debería presentar la formación de una solución sólida de titanato de circonio ( $ZrTiO_4$ ) a 700°C. El diagrama de fases también muestra que la solución sólida de una estructura tetragonal de  $ZrO_2$  es termodinámicamente posible a 700°C pero cuando la cantidad de circonio representa el 60% del óxido mixto. En los polvos de óxidos mixtos equimolares obtenidos a partir de los mismos soles utilizados para producir películas, la estructura del titanato de circonio ( $ZrTiO_4$ ) se presenta cuando los

sólidos son calcinados a 700°C, corroborando así lo propuesto en el diagrama de fases del sistema binario.

Fig. 4.16. Patrones de difracción de rayos x de películas de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  en relación equimolar (50%/50%), a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación. (a) 400°C/10 días, (b) 500°C/7 días, (c) 550°C/14 días



Sin embargo, en las películas obtenidas en este trabajo fue imposible calcinar a esa temperatura puesto que el soporte (vidrio Pyrex) se funde a temperaturas mayores a 550°C, por lo que se calcina hasta esta temperatura por 14 días, en donde como ya se dijo, la película presenta la estructura tetragonal del  $\text{ZrO}_2$ . Esto representa un cambio en el comportamiento del mismo material dependiendo de la forma de secado del xerogel (soportado o en bulto).

Como se mencionó anteriormente, aquí sólo se reportan los resultados de la caracterización estructural a determinados tiempos, donde se presentaba la mayor variación de resultados. Es difícil decir que efecto es el más importante, si el número de días calcinados o la temperatura a la cual se lleva a cabo este proceso; pareciera ser que lo importante es estar a una temperatura en donde exista la suficiente energía para que se pueda llegar a dar un cambio estructural. Este no es un proceso instantáneo, por lo que es necesario invertir el tiempo suficiente tiempo. Lo anterior parece confirmarse en este último material. (Fig. 4.16).

#### 4.3.4. Películas de Oxidos Mixtos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (92% mol de Ti y 8% mol de Zr).

Las películas de Oxidos Mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8 mol) con cinco capas depositadas son de color verde (tabla 4.4), y al contrario de los óxidos mixtos equimolares, son suaves al tacto y uniformes en el color. Estas películas de óxidos (92% Ti/8% Zr) solo fueron obtenidas a partir de soles con el menor tamaño de partículas posible (soles de un día de edad) para cada capa, por lo que no se podrá realizar las comparaciones de colores con relación a la edad del sol utilizado.

#### ✦ Características Morfológicas.

La descripción de las características morfológicas en las películas de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (92/8) a diferentes temperaturas se abordará en forma semejante a como se ha hecho en los capítulos anteriores, sólo que en este caso, no se presentan las características de las películas con los ciclos de calcinación a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

A  $400^\circ\text{C}$  durante 10 días (fig. 4.17), se ven pequeños cúmulos rectangulares distribuidos sobre la superficie cuya distancia vertical es en promedio de 6.1 nm y la distancia horizontal por cúmulo de 82 nm. La rugosidad de estas muestras es apreciable con  $R_g = 11.1$  nm. Estos pequeños cúmulos pueden deberse a una cristalización inicial de alguna estructura tetragonal ( $\angle 90^\circ$ ).

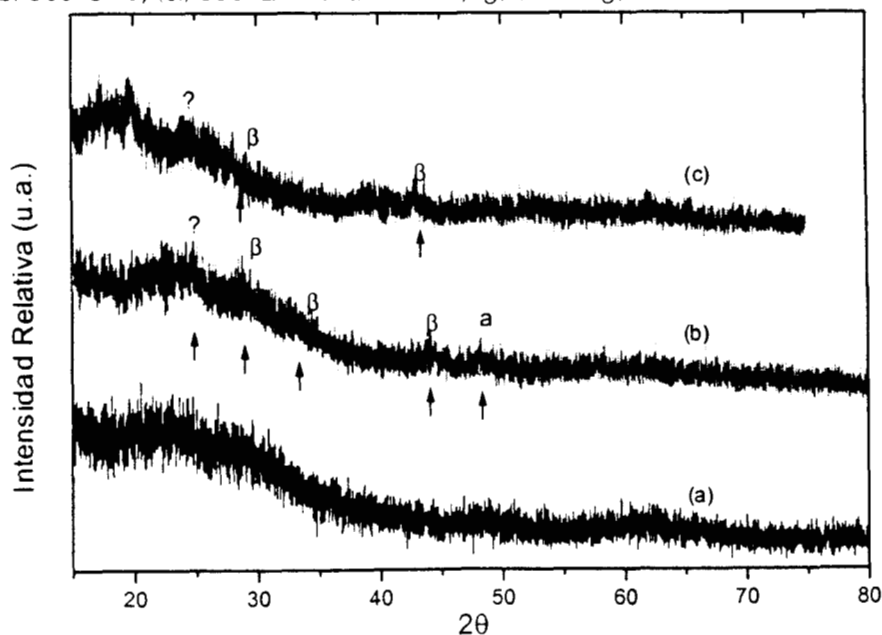
Las características presentadas por estas películas a estas mismas condiciones de temperatura ( $400^\circ\text{C}/10\text{d}$ ) son similares a las de la titania pura, evidentemente con sus particularidades en parámetros como la rugosidad, el tamaño promedio del núcleo cristalino presentado y el espesor de película soportado, lo que tiene que ver con el tipo de sol utilizado y el tamaño de las partículas en esta suspensión. Por lo que se podría decir que en los tres casos a  $400^\circ\text{C}/10\text{d}$  se tiene la cristalización de una fase tetragonal similar, posiblemente anatasa, según lo reportado por el diagrama de fases de este sistema binario<sup>22</sup>.

Cuando las películas se calcinan a 500°C durante una semana los pequeños rectángulos presentados a 440°C desaparecen para dar lugar a una estructura más compacta (ver fig. 4.18) con pequeños aglomerados de estructura indefinida. Pareciera que se trata de una estructura amorfa si no fuera porque presenta mayor regularidad lo cual no es una característica de este tipo de sólidos. También es posible que se esté viendo una transición de fases cristalinas.

#### ✦ Características Estructurales.

La fig. 4.19 muestra las características estructurales de la película de óxido mixto (92%Ti/8%Zr), la cual es amorfa a 400°C. Cuando se incrementa la temperatura a 500°C durante 7 días inicia la cristalización de la fase  $\beta$  y anatasa de la titania. A 550°C por 14 días se mejora la cristalización de estas fases. Sin embargo, el pico principal de este difractograma (25,  $2\theta$ ) a esta temperatura no coincide con la señal principal de la anatasa o la de la fase  $\beta$  por lo que se podría tratar de la presencia de un óxido de titanio  $Ti_{10}O_{19}$  (JCPDS, tarjeta 11-474) reducido.

Fig. 4.19. Patrones de difracción de Rayos X de películas de óxidos mixtos  $TiO_2/ZrO_2$  con relación 92%/8% molar a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación. (a) 400°C/12d, (b) 500°C/7d, (c) 550°C/14 d. a: anatasa,  $\beta$ : fase  $\beta$ .



Es cierto que es difícil observar diferencias significativas en estos difractogramas, sin embargo, se reportan por que en el software del difractometro es posible ver estas diferencias.

#### 4.4. Resumen del capítulo.

- Para todos los materiales soportados, se observa una dependencia entre la relación molar del sol precursor ROH/alcox y la coloración de la película final. Además, dependiendo de la edad del sol utilizado (a una misma concentración) también existe una variación del color.
- Esta diferencia en los colores, se presenta, además, con la variación de la velocidad de remoción del soporte del seno del sol. Si asociáramos un color a un determinado espesor, entonces pudiésemos decir que este último dependerá del tamaño de partícula y grado de ramificación en el sol precursor así como de la velocidad de remoción utilizada; teniendo que, a medida que esta aumente, el espesor engrosara.
- En general, existe un efecto combinado del tiempo y temperatura de calcinación: cuando ambos aumentan, se observa una variación sobre la superficie de la película. Para las películas de titania ( $ROH/Ti = 50$ ), la rugosidad aumenta cuando se incrementa la temperatura, esto va acompañado de una variación que pasa por una superficie amorfa ( $400^{\circ}C/1h$ ), rectángulos regulares ( $400^{\circ}C/10$  días) hasta triángulos homogéneos ( $500^{\circ}C$ ). En los materiales de relación molar igual a 100, existe mayor regularidad de los cúmulos rectangulares y la rugosidad sufre una disminución cuando la temperatura de calcinación va de  $400^{\circ}C$  a  $500^{\circ}C$ .
- La variación de las características morfológicas con la temperatura, para las películas de titania, depende del espesor de la película, esto es, de la relación molar ROH/Ti de los soles utilizados. La distribución de los cúmulos cristalinos es homogénea cuando dicha relación es igual a 100 y dispersa cuando toma el valor de 50. Así mismo, el tamaño de estos cúmulos aumenta con la relación molar.

- Para un mismo material, existe una diferencia en el tipo de cristales presentado dependiendo de la concentración del sol precursor; mientras que en las películas de titania ( $\text{ROH/Ti} = 50$ ) coexisten dos estructuras cristalinas (anatasa y fase B) en las de soles de relación molar  $\text{ROH/Ti} = 100$ , sólo se observa la presencia de la fase  $\beta$ .
- En la superficie de los materiales mixtos equimolares, no se observan la presencia de cristales, pero sí una densificación de la película a los  $400^\circ\text{C}$  (10 días). En las películas cuyos soles precursores se mezclaron en relación 92% mol Ti y 8% mol de Zr, se observa cristalización.
- Hay una diferencia en las estructuras cristalinas de los mismos materiales (sean óxidos puros, sean mixtos) si se encuentran soportados o no.
- Lo que hace posible la diferencia de estructuras cristalinas entre polvos y películas es la presencia del sustrato: la formación del gel se da en el plano de este y no en tres dimensiones, lo que crea esfuerzos, que por otro lado, también se deben a los procesos de condensación y evaporación sobrepuestos en el recubrimiento del sustrato por inmersión.
- Se lograron materiales transparentes con fuerte adherencia y espesor adecuado por lo que se propone el uso de estas películas para determinar su actividad fotocatalítica, sobre todo, de las películas de titania y óxido mixto (92/8) calcinada a  $400^\circ\text{C}$  durante 10 días



## 5. OBTENCION DE POLVOS DE $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .

---

### 5.1. Generalidades.

Como ya se ha mencionado, el método sol-gel se utiliza para obtener sólidos con alta área superficial, alta pureza y una distribución estrecha del tamaño de partícula, al variar diversos parámetros de síntesis como son la cantidad y el tipo de alcohol, el tipo de catalizador de hidrólisis utilizado además del tipo de alcóxido empleado.

En el dióxido de titanio, las estructuras cristalinas que se presentan son brukita y anatasa, ambas metaestables que se transforman irreversiblemente en el rango de temperaturas 500 y 900°C, a una tercera: el rutilo, esto último dependerá del método de preparación y de la cantidad de impurezas presentes. El  $\text{TiO}_2$  en sus formas más comunes, la anatasa y el rutilo, presentan estructuras tetragonales ordenadas donde el  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por 6 oxígenos en simetría octaédrica, con densidades 3.925 g/cm<sup>3</sup> y 4.252 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. La transformación de fases conlleva un rápido crecimiento de los cristales y en consecuencia una disminución del área superficial. Sobre la superficie de este óxido existen cationes con una coordinación insaturada lo cual provoca una capacidad para disociar moléculas de agua y creación de grupos hidroxilos superficiales que van a saturar a los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales insaturados, presentando de esta forma, propiedades interesantes para la catálisis, como la acidez superficial tanto de tipo Lewis como Brönsted.<sup>37</sup>

Las propiedades ácidas de catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  pueden ser modificadas, mediante la adición de un segundo óxido para formar óxidos binarios como en el caso del sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Estos sitios ácidos se presentan en las uniones M-O-M' aunque para llegar a formar materiales homogéneamente distribuidos se debe considerar tanto la forma de mezclado como el tipo y composición de los óxidos; resaltando que para la presencia de los sitios ácidos es deseable una diferencia alta en electronegatividad de los cationes, lo que conlleva a reactividades diferentes en los precursores alcóxidos.<sup>32</sup>

En este capítulo se reportan la obtención de los polvos de óxidos de titanio, circonio y sus mezclas así como sus características para poder eventualmente ser propuestos como catalizadores en un proceso fotocatalítico.

## 5.2. Procedimiento Experimental.

### 5.2.1. Preparación de Polvos de $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .

Los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (50%/50% y 92%/8%) fueron obtenidos a partir de dos métodos de preparación utilizando los mismos reactivos: 1-Butanol, Isopropóxido de Titanio y Propóxido de Circonio.

1. En el primer método, se prepararon los soles de los alcóxidos precursores para posteriormente mezclarlos en un aparato ultrasónico. La obtención de estos soles fue detallada en el capítulo 3. Los soles tanto puros como mixtos se dejaron evaporar y gelar en condiciones ambientales. Los geles fueron secados a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h para obtener xerogeles<sup>36,37</sup>.
2. Por otro lado los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , 92%/8%, fueron obtenidos según la siguiente metodología: Se mezclan los alcóxidos de titanio y circonio (en la relación molar mencionada, 92%/8%) en 1-Butanol a temperatura ambiente, posteriormente se agitan en un baño a  $5^\circ\text{C}$  y se les adiciona una solución de ácido y agua en relación molar  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}=0.2$  a una velocidad de una gota cada diez segundos. El ácido utilizado fué  $\text{HNO}_3$ . El gel formado se deja reposar y secar a condiciones ambientales.

Después de secados, los xerogeles de los óxidos mixtos sintetizados - $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  92%/8%, 50%/50%- se calcinan a  $500^\circ\text{C}$  por un lado y a  $700^\circ\text{C}$  por otro. Para lograr la primera temperatura se utilizan rampas de calentamiento de  $100^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  con un flujo de aire de  $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Los sólidos calcinados a  $700^\circ\text{C}$  se sigue la propuesta anterior hasta  $500^\circ\text{C}$  y posteriormente se calcinan a una velocidad de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire estático. Los geles de los óxidos puros se calcinan a  $400^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  con rampas de  $100^\circ\text{C}$ . En la selección

de temperaturas de calcinación, se consideraron los resultados obtenidos del análisis térmico, tanto de los óxidos puros como mixtos. La variación en el tratamiento térmico a 500°C y 700°C, se debe, esencialmente, a aspectos relacionados con el material de laboratorio disponible.

### 5.2.2. Métodos de Caracterización.

La caracterización de los materiales secos se realizó por diversos métodos que a continuación se describen.

1. Análisis Térmico. La Gravimetría Térmica (GT) y el Análisis Térmico Diferencial (ATD) se realizaron en un equipo Netzsch, utilizando muestras de xerogeles de 200 mg. Estas muestras fueron calentadas de temperatura ambiente a 950°C con una rampa calentamiento de 10°C/min. sin flujo de aire. La referencia usada para las medidas de ATD fue  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Difracción de Rayos X. La estructura cristalina de los sólidos obtenidos como resultado de la calcinación de los xerogeles se observó en un difractómetro Siemens Mod. D500. La longitud de onda utilizada fué la del cobre K<sup>α</sup> (Monocromador de haz difractado).
3. Función de Distribución Radial. Los sólidos microcristalinos, generalmente conocidos como amorfos, cuentan con una estructura ordenada a corto alcance. El estado cristalino produce líneas de difracción de rayos x, características de cada material; a medida que el tamaño de cristal disminuye, las líneas de difracción se ensanchan hasta llegar a ser bandas muy anchas, características de los sólidos microcristalinos. La posición de estas bandas, es aquella en la que aparecerían las señales de difracción más intensas, si el sólido fuera cristalino

A partir del análisis de Fourier del patrón de rayos x, es posible calcular la distribución promedio de átomos vecinos en un sólido microcristalino, esto es lo que se conoce como función de distribución radial<sup>37</sup>.

Las medidas del patrón de difracción se llevaron a cabo en ángulos  $2\theta$  de 2 a  $120^\circ$ , usando una radiación  $K^\alpha$  de molibdeno, lo cual corresponde a valores del parámetro angular "s" que va de aproximadamente de 1.5 a 16 Å. Las intensidades se miden a intervalos de 1/8 de grado en  $2\theta$ . El cálculo de la función de distribución radial se realizó utilizando el programa de Magini, et. al. (RA212A1E)<sup>39</sup>.

4. **Adsorción de Nitrógeno.** La isoterma de adsorción de nitrógeno en los polvos se midió en un equipo Micromeritics determinando el área superficial por la ecuación BET.

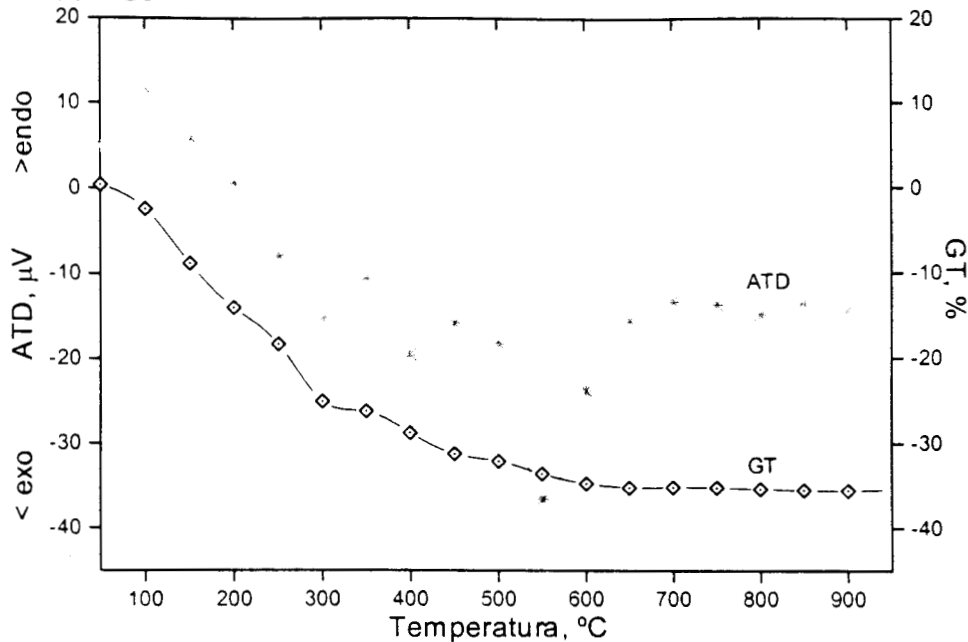
### 5.3. Resultados.

#### 5.3.1. Sistema de Óxidos Puros $TiO_2$ y $ZrO_2$ .

##### 5.3.1.1. Comportamiento Térmico.

En las figuras 5.1 y 5.2 se presentan el comportamiento con la temperatura de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  respectivamente. En cada una, la ordenada de la derecha indica los cambios endotérmicos y exotérmicos que sufren los geles en función de la temperatura (análisis térmico diferencial, ATD) y la ordenada de la izquierda, el porcentaje de peso perdido con la temperatura (gravimetría térmica, GT).

Fig. 5.1. Análisis Térmico Diferencial y Gravimetría Térmica de Xerogeles de  $\text{TiO}_2$

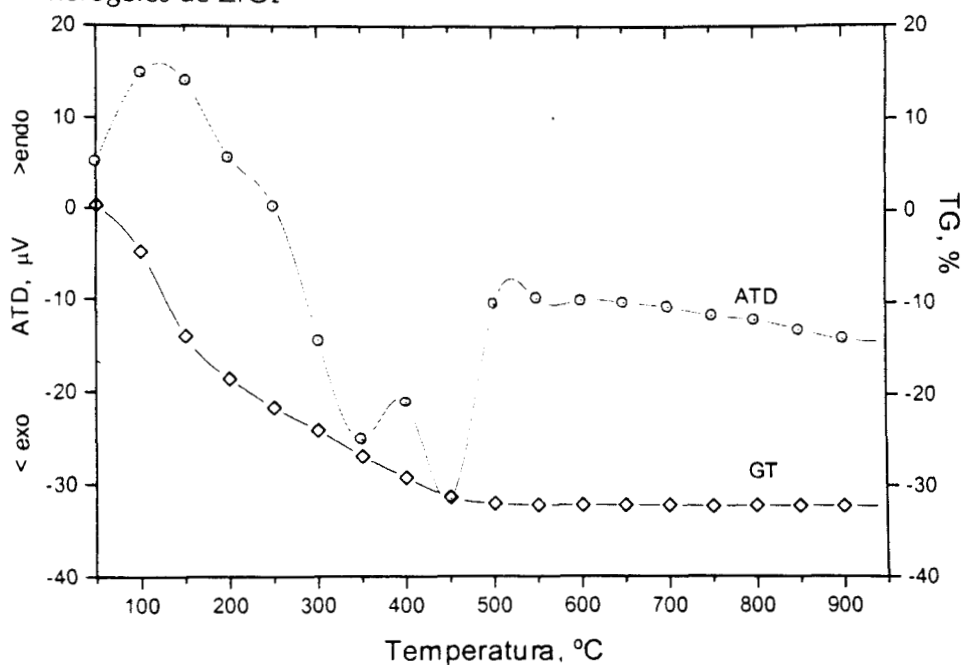


La curva GT correspondiente a la titania (fig. 5.1) muestran dos regiones de pérdida de peso, la primera (entre 70° y 300°C) debida a la desorción del agua y del solvente y la otra (entre 300°C y 500°C) ocasionada por la combustión de orgánicos sobre la superficie de éste óxido. El hecho de considerar una oxidación de orgánicos en este último rango de temperaturas, se debe a que los lentos procesos de evaporación y secado de los xerogeles, obtenidos a partir de soles muy diluidos, pueden dejar fuertemente adsorbidas sobre la superficie de los óxidos, moléculas de orgánicos tal que su eliminación no es posible por simple evaporación.

La curva del análisis térmico diferencial de este material, muestra una señal endotérmica asociada a la pérdida de agua ( $\approx 100^{\circ}\text{C}$ ); se presentan también dos señales exotérmicas: La primera a 400°C, que aunque asociadas a una pérdida de peso, representa la cristalización del material en la fase anatasa. Esto se confirmó con el estudio de difracción de rayos-X como se verá más adelante. La otra señal exotérmica puede estar asociada a la cristalización del rutilo.

Para el  $ZrO_2$  las 2 regiones de pérdida de peso comprenden el rango de temperatura de  $70^\circ C$  a  $450^\circ C$  (fig. 5.2) y representan igualmente, los procesos de evaporación de agua y solvente por un lado, y combustión de orgánicos por otro.

Fig. 5.2. Análisis Térmico Diferencial y Gravimetría Térmica de xerogeles de  $ZrO_2$



La curva ATD de este material presenta las señales exotérmicas debidas a la cristalización en  $350^\circ C$  y  $450^\circ C$ .

### 5.3.1.2. Características Estructurales.

Los xerogeles de titania y circonia fueron calcinados a  $400^\circ C$  y caracterizados por rayos-X. La estructura cristalina en el caso de la titania fué anatasa (JCPDS 21-1272) con tamaño de cristal igual a 169.32 nm, y tetragonal para la circonia (JCPDS 24-0534).

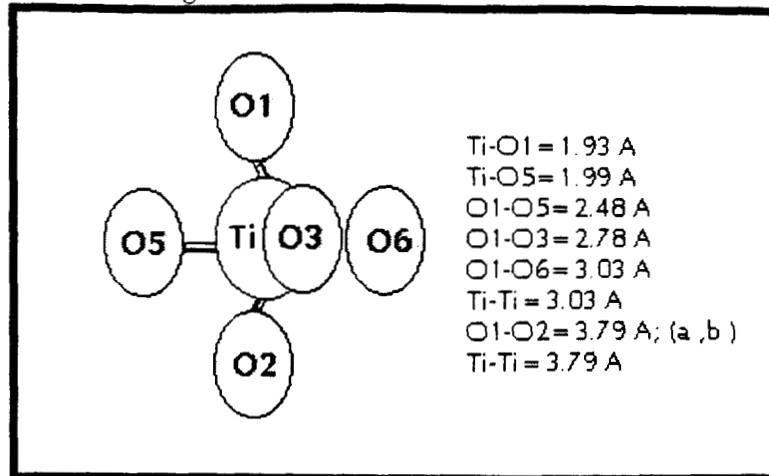
### 5.3.1.3. Propiedades Microestructurales.

#### ✦ Estructura de la Anatasa.

Con el fin de conocer la distribución promedio de los átomos en el sólido, se calculó la función de distribución radial y para poder interpretarla, es necesario calcular las distancias interatómicas teóricas (Ti-Ti, Ti-O, O-O) a partir de datos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272) como la simetría tetragonal, el grupo espacial  $I4_1/amd$  (Nº 141) con las opciones Ti8 (c) y O16 (h) y los parámetros de red  $a_0 = 3.776 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 9.48 \text{ \AA}$  de una celda unitaria. Tales distancias interatómicas teóricas fueron calculadas por Montoya<sup>37</sup> y se reportan en la tabla 5.1. La estructura de la anatasa se puede representar con el motivo repeticional  $\text{Ti-O}_6$ , en simetría octaédrica distorsionada compartiendo cuatro ejes. En este motivo repeticional aparecen dos longitudes de enlace Ti-O = 1.93 Å (cuatro enlaces) y Ti-O = 1.99 Å (dos enlaces), lo cual se debe a la distorsión que a su vez genera cuatro distintas longitudes de enlace O-O, O1-O2 = 3.79 Å (equivalente a los parámetros de celda  $a_0 = b_0$ ), O1-O3 = 2.78 Å, O1-O5 = 2.48 Å y O1-O6 = 3.03 Å (fig. 5,3). Como segundos vecinos se encuentran cuatro  $\text{Ti}^{4+}$  rodeando al motivo  $\text{TiO}_6$  que comparten los pares de oxígeno O1-O5, O5-O2, O3-O6 y O6-O4 (ejes del octaedro compartido). Las distancias Ti-Ti son 3.03 Å y 3.79 Å.

Debido a que la anatasa tiene una estructura octaédrica de baja simetría (tetragonal), en el cálculo teórico se obtienen un gran número de distancias interatómicas Ti-O, Ti-Ti y O-O en una celda unitaria que no se resuelven en la FDR aun de una anatasa altamente cristalina (Tabla 5.1). Sin embargo las distancias resueltas son importantes y suficientes ya que permiten detectar cambios en la estructura. La distancia Ti-O = 1.93 Å representa a los cuatro enlaces Ti-O producto de la distorsión del motivo repeticional, y como consecuencia se generan las distancias O1-O6 = 3.08 Å y O1-O2 = 3.79 Å. Este último valor representa además, las interacciones de los parámetros de red  $a_0 = b_0$ , por lo que cualquier distorsión en el motivo repeticional puede ser detectado.

Fig. 5.3. Longitudes de enlace Ti-O, Ti-Ti, O-O, presentes en el modelo repeticional  $\text{TiO}_6$  en simetría octaédrica, característico de la estructura tetragonal de la anatasa.



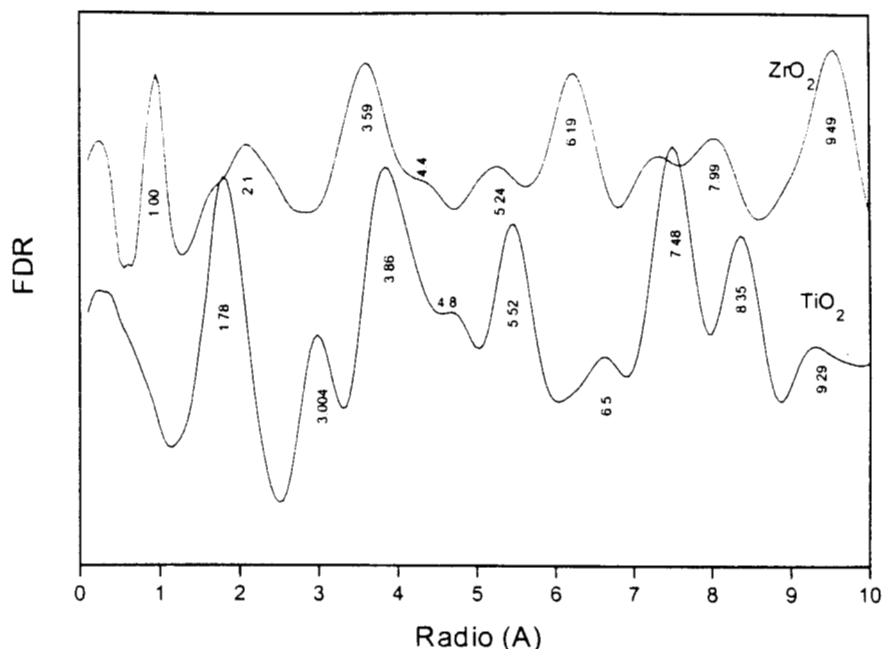
❖ Microestructura de los Óxidos Puros  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

En la figura 5.4 se muestran las longitudes experimentales de la titania y de la circonia puras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ , las cuales presentan estructuras cristalinas anatasa y tetragonal respectivamente.

Las longitudes de enlace correspondiente del dióxido de titanio se comparan con las presentadas por la anatasa de referencia (Tabla 5.1), teniendo que para el primer material la longitud del enlace correspondiente a Ti-O1 en el octaedro aparece en 1.8 Å y no en 1.93 Å como se esperaría de una anatasa de alta cristalinidad.



Fig. 5.4. Función de Distribución Radial de los sólidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .



Esto va a provocar una distorsión diferente en el motivo repeticional  $\text{TiO}_6$  que produce una disminución en el tamaño del enlace O1-O6 originalmente presentado en 3.03 Å (ver fig. 5.3), y un incremento en las longitudes de enlace correspondientes a los parámetros de red (O1-O2 = 3.79 Å). Lo anterior se observa en la FDR experimental con la presencia de señales en 3.0 Å (O1-O6) y 3.86 Å (O1-O2,  $a_0 = b_0$ ). Al realizar las comparaciones de la titania calcinada a  $400^\circ\text{C}$  con el material de referencia (anatasa altamente cristalina, tabla 5.1) se muestra que: (a) Las distancias interatómicas Ti-O, O-O en el motivo repeticional están distorsionadas, lo que se podría deber a una falta de cristalización del óxido; (b) hay defectos en el orden estructural a segundos y terceros vecinos, lo que se manifiesta en la baja intensidad de las señales en 4.8 Å y 6.5 Å.

Debido a estos defectos, para posteriores comparaciones, se utilizarán las longitudes de enlace de la anatasa altamente cristalina referida en la tabla 5.1.

En el caso de la circonia, no se cuenta con alguna referencia de longitudes de enlace teóricas de la estructura tetragonal de este material, por lo que de los

resultados de su FDR (reportados en la tabla 5.2) solo se caracterizan las longitudes dentro de la celda unitaria, calculadas a partir de los radios de cada átomo (Zr y O).

Tabla 5.1. Longitudes de enlace medidas en la estructura anatasa (una celda unitaria).<sup>37</sup>

LONG. IDEALES (TiO <sub>2</sub> ANATASA)	LONG. DE ANATASA REFERENCIA	ENLACE
1.93	1.93	Ti-O (octaedro)
1.99		Ti-O (octaedro)
2.48		O-O
2.78		O-O
3.03	3.08	O-O, Ti-Ti
3.66		O-O
3.78	3.79	O-O, Ti-Ti (a <sub>0</sub> , b <sub>0</sub> )
3.83		Ti-O
3.98		O-O
4.24	4.28	Ti-O
4.27		O-O, Ti-O
4.72		Ti-O
4.75	4.83	Ti-O
4.84		O-O
5.26		O-O
5.34		O-O
5.44	5.51	O-O
5.70		O-O
6.07	6.17	Ti-O
6.63		O-O
6.64	6.64	Ti-O
6.67		O-O
7.25		Ti-O
7.36		O-O
7.49		Ti-O
7.69		O-O
8.27	8.31	O-O
8.39		Ti-O
9.2		Ti-O
9.3	9.38	Ti-O
9.49		Ti-O

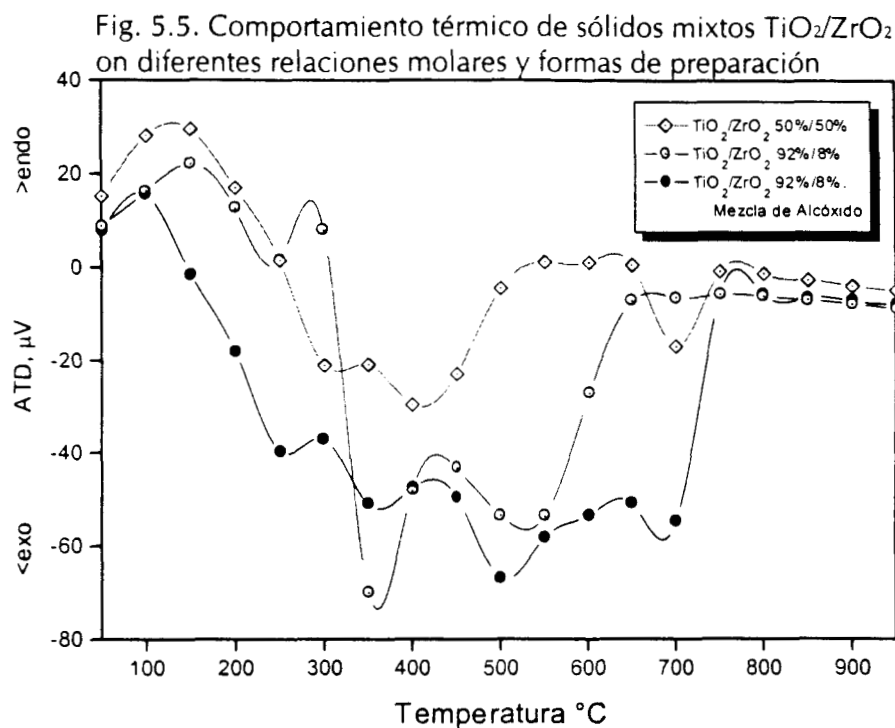
Tabla 5.2. Longitudes de enlace en una estructura tetragonal de ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400°C.

LONG. ZrO <sub>2</sub> (400°C) A	ENLACE
2.1	Zr-O
3.6	O-O
4.4	
5.2	Zr-O
6.2	
7.3	
8.0	
9.5	

### 5.3.2. Sistemas Mixtos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .

#### 5.3.2.1. Comportamiento Térmico.

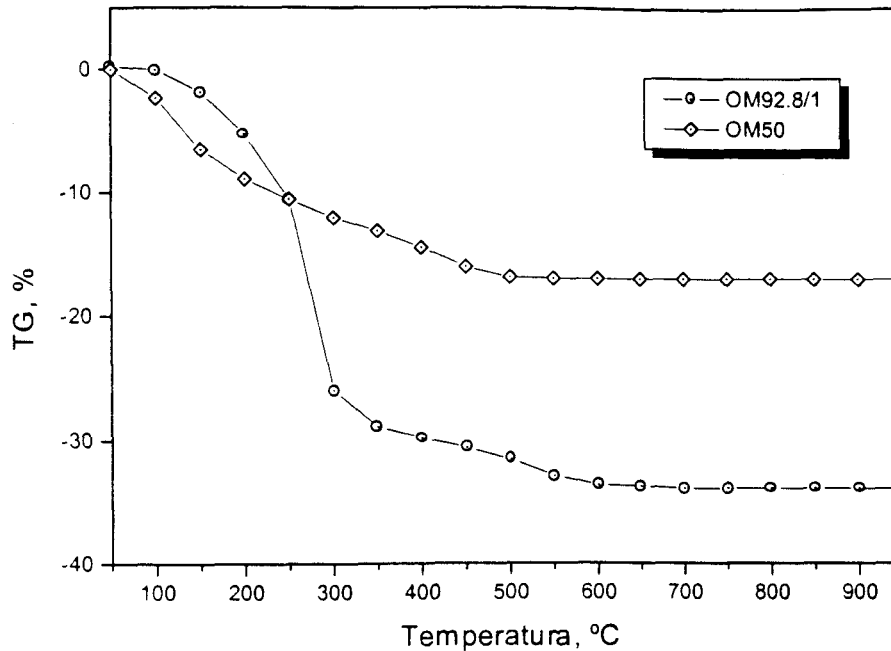
En la figura 5.5 se presenta el diagrama ATD de los óxidos mixtos de concentraciones 50%Ti/50%Zr (OM 50) y 92%Ti/8%Zr teniendo en esta última concentración dos tipos de muestra: (a) los polvos obtenidos a partir de la mezcla de soles a los cuales llamaremos OM928/1, y (b) aquellos donde se mezclaron los alcóxidos previo a la hidrólisis serán los OM928/2.



La curva OM928/1 presenta una señal exotérmica brusca que parece comenzar a 250°C y terminar en 350°C, sin embargo, debido a la pérdida de peso asociada a esta señal (casi el 60% de la pérdida total de peso en este material), fig. 5.6, esta señal exotérmica se relaciona a una combustión de material orgánico presente en la superficie del sólido más que a una cristalización de éste.

Por lo que en el sólido pudiera estar ocurriendo una superposición de eventos endo- y exotérmicos asociados procesos de evaporación y combustión de las especies en el sólido. Otra señal exotérmica en esta curva se presenta a los 550°C y es ocasionada posiblemente por una cristalización de la titania modificada.

Fig. 5.6. Termogavimetría de los xerogeles de óxidos mixtos



El diagrama ATD de los sólidos mixtos OM928/2 es claramente diferente al anterior ya que presenta dos señales de cristalización a 500°C y 700°C.

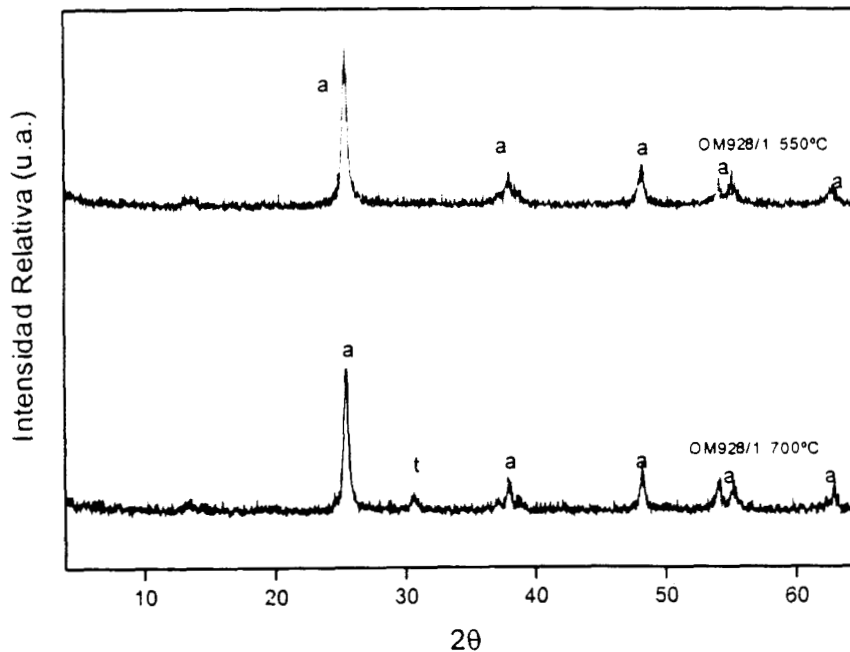
En el caso del material OM50 también se presentan dos señales exotérmicas: la primera a 450°C va acompañada de una pérdida de peso (fig. 5.6) que representaría la tercera parte del peso total perdido por lo que se asocia a la combustión de material orgánico residual. La señal en 700°C se asocia a un proceso de cristalización, ya que no va acompañada de una pérdida de peso.

### 5.3.2.2. Características estructurales de los Óxidos Mixtos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

En los polvos OM928/1 se presentan las siguientes propiedades estructurales (fig. 5.7): a 550°C se observa el patrón característico de la fase anatasa de la titania con tamaño de cristal de aproximadamente 203 nm; esta fase cristalina se mantiene hasta los 700°C con la aparición de una pequeña señal asociada al titanato de circonio (JCPDS 34-0415), el tamaño de cristal en este caso es de 284.85 nm. Según la literatura<sup>23</sup>, en la titania pura a 700°C ya se presenta la estructura cristalina rutilo, por lo que cuando existe la mezcla de óxidos, existe una inhibición de esta fase.

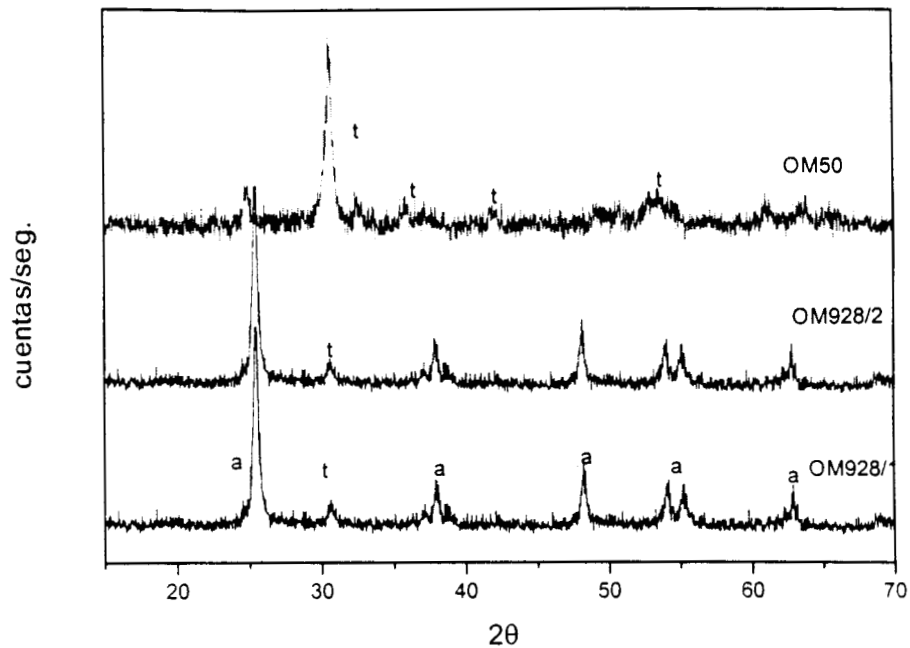
El patrón de cristalización de los óxidos OM928/2 es similar al caso anterior, ya que a 550°C se presentan las señales correspondientes a una fase anatasa y a 700°C, la misma fase acompañada de la señal de titanato de circonio.

Fig. 5.7. Difractogramas de Oxidos Mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  en relación molar 92/8. Mezclado de soles. a: anatasa; t: titanato de circonio.



Para los óxidos binarios equimolares, OM50, el material es amorfo hasta los 700°C, temperatura a la cual se presenta un cambio estructural a  $\text{ZrTiO}_4$ , con tamaños de cristal igual a 330.51 nm. Fig. 5.8.

Fig. 5.8. Difractogramas de Oxidos Mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  con diferentes relaciones molares y formas de preparación. Materiales calcinados a  $700^\circ\text{C}$ . a: anatasa; t: titanato de circonio.



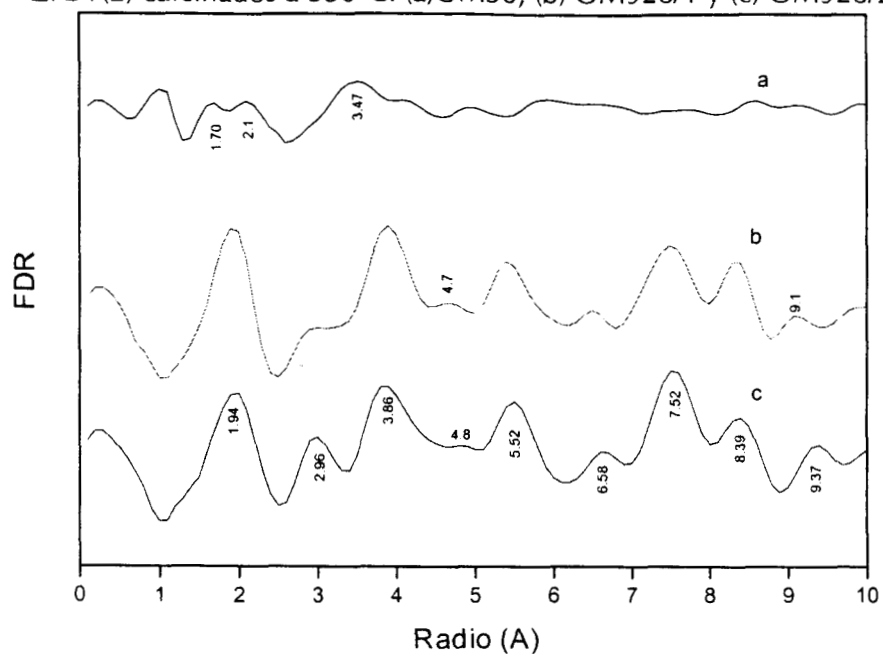
### 5.3.2.3. Propiedades microestructurales.

Por medio de la función de distribución radial (FDR) obtenida a partir de un patrón de difracción experimental se puede estudiar la estructura de sólidos microcristalinos (como el OM50 a  $T < 700^\circ\text{C}$ ) y también para determinar las interacciones en un sólido cristalino.

#### ✦ Oxidos Mixtos $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ 92/8% mol.

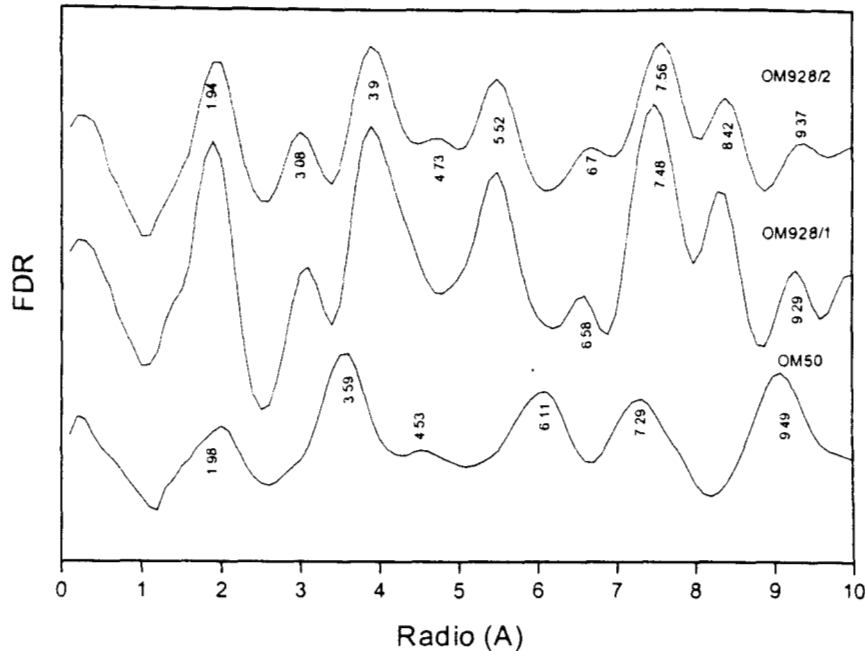
En general, en los óxidos mixtos de relación molar 92/8 calcinados a  $550^\circ\text{C}$  se define mejor la longitud de enlace correspondiente al Ti-O del octaedro ( $R = 1.9\text{\AA}$ ) (fig. 5.9) que en la titania calcinada a  $400^\circ\text{C}$  (fig. 5.4).

Fig. 5.9. Función de Distribución Radial de Oxidos Mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  calcinados a  $550^\circ\text{C}$ . (a)OM50, (b) OM928/1 y (c) OM928/2.



En particular, en OM928/1 las señales de FDR se corresponden en mejor medida a las de una anatasa de alta cristalinidad (Tabla 5.1). En contraste con esta se muestra que aún cuando las distancias interatómicas Ti-O, O-O ( $R=1.9 \text{ \AA}$ ) de OM928/1 son similares a las de una anatasa de alta cristalinidad, existe una distorsión del motivo repetitivo  $\text{TiO}_6$  (fig. 5.3): la señal correspondiente a las longitudes de enlaces de O-O y Ti-Ti observadas en  $3.08 \text{ \AA}$  no se resuelven presentando sólo un hombro en esta posición, además las distancias interatómicas relacionadas a los parámetros de red ( $3.79 \text{ \AA}$ ) muestran un corrimiento y se presentan en  $3.9 \text{ \AA}$ .

Fig. 5.10. Función de Distribución Radial de Oxidos Mixtos calcinados a 700°C



Los defectos de orden estructural a segundos y terceros vecinos se manifiesta por la poca resolución de los picos que aparecen en 4.8 Å y 6.58 Å, siendo estos los mismos defectos observados en la titania sintetizada en este trabajo y calcinada a 400°C (fig.5.5.).

Un incremento en la temperatura permite que todas las señales se resuelvan mejor y en particular las presentadas en 3.08 Å y 6.58 Å. Existe además, un corrimiento de la señal a largo alcance de 9.1 Å a 9.3 Å en este material.

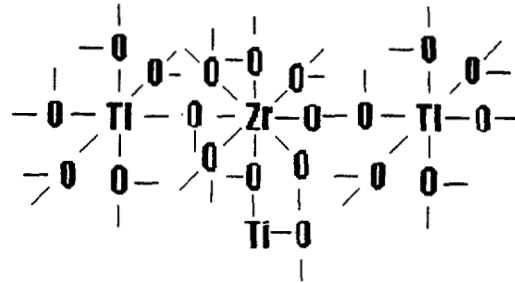
Los materiales OM928/2 corresponden mejor a las longitudes de enlace de una anatasa de buena cristalinidad aún a largo alcance, manteniéndose la distorsión del motivo repeticional presentada por los otros materiales mixtos de esta misma concentración.

Lo anterior nos lleva a suponer una distribución uniforme del circonio en la red de la anatasa, en tanto que no se presenta señal alguna que pueda ser atribuida a la presencia de la aglomeración de la circonia. La contribución de este ion metálico en el material se traduce en distorsión de la red cristalina.



Debido a esto, se podría retomar el modelo propuesto en el trabajo de Fu y col.<sup>26</sup>, en el cual se plantea que al estar la circonia (dopante) disperso en la red cristalina

de la titania (huesped); existe un desbalance de cargas puesto que el catión del óxido dopante retiene su número de coordinación original; el modelo es:



donde el circonio se encuentra rodeado por sus 8 oxígenos, los que a su vez están enlazados a los cationes de la titania. Esta última se encuentra octaédricamente coordinada con cada átomo de oxígeno rodeado por tres átomos de titanio.

✦ Oxidos Mixtos  $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$  50/50% mol.

En estos materiales la interacción interatómica es diferente. A  $500^\circ\text{C}$  el material es amorfo (microcristalino) por lo que solamente se definen las longitudes a primeros vecinos:  $\text{Zr-O} = 2.1\text{\AA}$ ,  $\text{O-O} (3.47\text{\AA})$ . Fig. 5.9. A  $700^\circ\text{C}$  este material presenta la estructura cristalina del  $\text{ZrTiO}_4$  teniendo a primeros vecinos las interacciones correspondientes a los enlaces  $\text{Zr-O}$  y  $\text{O-O}$  (ver fig. 5.10 y tabla 5.2)

Tabla 5.3. Longitudes de enlaces medidas por FDR de los materiales mixtos sintetizados con

Estructura anatasa comparada con Los enlaces del TiO<sub>2</sub> producido.

LONG. TiO <sub>2</sub> (400°C)	LONG. (A) TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (92/8) 550°C	LONG. (A) TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (92/8) 700°C	LONG. (A) TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ♣(92/8) 550°C	LONG. (A) TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ♣(92/8) 700°C	TIPO DE ENLACE
1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	Ti-O (octaedro)
3.0	3.08*	3.1	3.0	3.0	O-O, Ti-Ti
3.86	3.9	3.9	3.9	3.9	Ti-O
4.8	-	-	4.8	4.8	O-O
5.52	5.5	5.5	5.48	5.5	O-O
6.5	6.6	6.6	6.7	6.7	O-O
7.5	7.48	7.5	7.5	7.5	Ti-O
8.35	8.35	8.35	8.39	8.39	Ti-O
9.3	9.1	9.3	9.4	9.4	Ti O

♣ Materiales mixtos obtenidos por mezclar los alcóxidos previo a la hidrólisis. \*Sólo la presencia de un hombro.

#### 5.3.2.4. Adsorción de Nitrógeno.

Las áreas superficiales de los materiales producidos se muestran en la tabla 5.4, de la cual resaltan las siguientes características:

En general, existe un aumento en el área superficial de los óxidos mixtos respecto al material de referencia -TiO<sub>2</sub> P25 (50 m<sup>2</sup>/g)-. A medida que la temperatura se incrementa el área de los materiales binarios disminuye debido a un crecimiento en el tamaño de los cristales.

En particular, los óxidos mixtos (92/8% mol Ti/Zr), tienen un área superficial ~65 m<sup>2</sup>/g, sin importar la forma de preparación. Este último factor interviene cuando estos sólidos son calcinados a 700°C: en el material donde la mezcla fué realizada previa hidrólisis de los alcóxidos puros, el área superficial disminuye en un 75 %, en contraste con los óxidos de esta misma concentración donde la hidrólisis se llevó a cabo después de la mezcla de los alcóxidos respectivos.

En el caso de los óxidos binarios equimolares es de esperar que presente una mayor área superficial debida a su microcristalinidad así como que este parámetro disminuya a 700°C que son cuando cristaliza en ZrTiO<sub>4</sub>.

Tabla 5.4. Area Superficial de los sólidos sintetizados.

Oxido	Relación Molar/Forma de Mezclado.	Temperatura de Calcinación. (°C)	Area Superficial. (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>			
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	92:8/Mezclado de Soles	550	65.05
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	92:8/Mezclado de Soles	700	10.83
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	92:8/Mezclado de Alcóxidos	550	62.37
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	92:8/Mezclado de Alcóxidos	700	42.33
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	50:50/Mezclado de Soles	550	157.69
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	50:50/Mezclado de soles	700	43.93

#### 5.4. Resumen del capítulo.

- Los polvos de TiO<sub>2</sub> calcinados a 400°C presentan la fase cristalina anatasa.
- A 400°C falta cristalización de la fase anatasa lo que se traduce en una distorsión de la red cristalina.
- La estructura cristalina generada en los polvos de ZrO<sub>2</sub> a 400°C fue tetragonal.
- En general, en los óxidos mixtos existe un incremento en la estabilidad térmica respecto a los materiales puros.
- Los óxidos mixtos equimolares son amorfos a temperaturas menores a los 700°C, en este punto se presenta una cristalización a ZrTiO<sub>4</sub>.
- Los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 92/8 cristalizan en la fase anatasa a 550°C, estructura que se mantiene hasta los 700°C acompañada con la aparición de ZrTiO<sub>4</sub>. Existe la inhibición de la fase rutilo que comúnmente se presenta a estas temperaturas en la titania sola.
- En estos materiales (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 92/8) la presencia de un agente dopante (Zr) provoca una distorsión en la red cristalina de la titania. En estos materiales el ión de Zr se encuentra disperso en la red.

## 6. DEGRADACION FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO

---

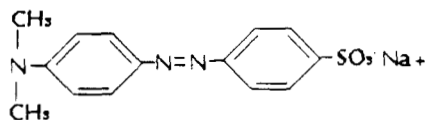
### 6.1. Generalidades.

El método fotocatalítico ha resultado atractivo para la degradación de compuestos tóxicos, ya que permite descomponer moléculas orgánicas e inorgánicas en condiciones normales de temperatura y presión.

El esquema de reacción normalmente utilizado, ha sido el de un reactor dentro del cual, el catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) se encuentra en suspensión. En diversas publicaciones se ha mostrado que la estructura cristalina del catalizador empleado es un factor determinante en la eficiencia fotocatalítica. Para Tanaka y col<sup>18-19</sup> la fase anatasa de la titania presenta mejor comportamiento que el rutilo; esto debido a la diferencia entre los espacios energéticos entre la banda de conducción y de valencia que para la anatasa es igual a 3.2 eV y en el rutilo tiene un valor de 4 eV<sup>2,18-19</sup>

En un catalizador de titania con la fase rutilo predominante cuya actividad fotocatalítica es baja, tal comportamiento mejora con la presencia de un porcentaje de anatasa. Más aún, existen diferencias en actividades entre catalizadores con la misma fase cristalina (anatasa), lo cual puede ser atribuido a las distintas formas de preparación, lo que puede producir diferencias no sólo en cristalinidad, sino también en el tamaño de partículas, el área superficial, la estructura porosa, etc.<sup>15</sup>

En este capítulo se presenta el comportamiento fotocatalítico de materiales mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  -cuyas características han sido discutidas previamente- como propuesta de catalizadores en un proceso fotocatalítico. La fotodecoloración/degradación de naranja de metilo fué la reacción elegida como modelo para este estudio. La estructura de la molécula a tratar esta dada por:



donde  $-N=N-$  es el grupo (azo) responsable del color del compuesto. El enlace azo puede ser oxidado o reducido, rompiendo el sistema conjugado produciendo así, moléculas incoloras.

Existen varias ventajas para proponer a la molécula de naranja de metilo como modelo para la reacción fotocatalítica, entre las que se cuentan:

1. Un máximo de absorción óptica bien definido en  $630\text{ nm}^{12}$ ;
2. Buena resistencia a la degradación luminosa en ausencia de fotocatalizador<sup>10</sup>;
3. Siendo un colorante común, su decoloración es fácil de seguir utilizando métodos espectroscópicos.

## 6.2. Procedimiento Experimental.

### 6.2.1. Materiales.

Los materiales empleados como fotocatalizadores fueron los óxidos mixtos  $TiO_2/ZrO_2$  sintetizados en este trabajo -cuyo método de obtención se detalla en los capítulos anteriores- así como  $TiO_2$  (Degussa, P25) el cuál es utilizado como referencia. Algunas características de óxidos binarios utilizados se resumen en la tabla 6.1. Por otro lado, la solución de naranja de metilo fué preparada por disolución del colorante en agua destilada (Milli Pore Q).

**Tabla 6.1. Características de los materiales utilizados en los experimentos fotocatalíticos.**

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Tamaño de cristal (Å)	Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Estructura cristalina
TiO <sub>2</sub> (P25, Degussa)	-	210 <sup>18,27</sup>	50	Anatasa
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 92/8	550	203.48	65	Anatasa
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 92/8	700	286.85	10.8	Anatasa
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 92/8*	550	178.76	62.5	Anatasa
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 92/8*	700	284.37	42.4	Anatasa
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 50/50	500	-	158	Amorfo
TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 50/50	700	330.51	44	Titanato de circonio

\*Oxidos mixtos sintetizados al mezclar los alcóxidos previo a la hidrólisis.

### 6.2.2. Fotoreactor.

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de 860 cm<sup>3</sup>, abierto a la atmósfera. La suspensión fué agitada magnéticamente e iluminada por una lámpara de luz UV (Sankyo, Denko, 20W) cuya intensidad máxima está en 352 nm. La lámpara se encuentra situada en el centro del reactor y es protegida por una funda de cuarzo. El flujo de aire fué suministrado a través de un vidrio poroso a una presión de 60 psi. Ver fig. 6.1.

### 6.2.3. Procedimiento.

Se alimentan al reactor 800 ml de una solución de 16 ppm de naranja de metilo y, a menos que otra cosa se indique, la cantidad necesaria de catalizador para tener una superficie de 50 m<sup>2</sup> de cada material. Se introduce el oxígeno del aire y la mezcla se mantiene agitada durante dos horas antes de que la lámpara sea encendida.

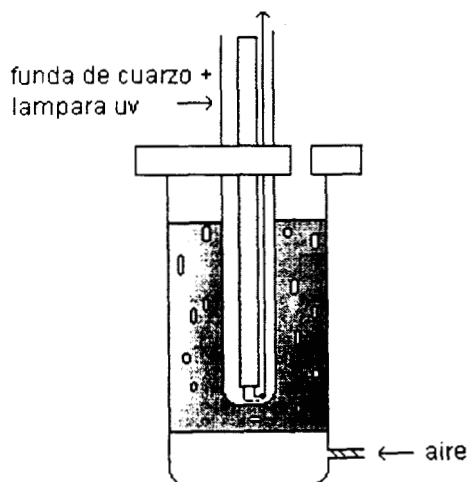


Fig. 6.1. Reactor Experimental

Al término de este tiempo, se enciende la fuente de luz y se toman muestras durante el curso de la fotoreacción. Las muestras son centrifugadas y analizadas por los procedimientos abajo mencionados. La temperatura inicial de reacción fué de 25°C, aumentando sólo 4° en el transcurso de la reacción (2.5 hrs.) debido a la irradiación de la lámpara.

La temperatura no fue controlada pues es sabido que su influencia en el proceso fotocatalítico es mínima<sup>3,10</sup>.

#### 6.2.4. Métodos de Caracterización.

1. Espectroscopía vis. En el curso de la reacción se tomaron muestras periódicamente las cuáles fueron analizadas en un espectrofotómetro de luz visible a 467 nm, según lo indicado por Chen y col. Se midió la transmitancia de la solución previa centrifugación. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Spectronic 20<sup>+</sup>, Instruments.

2. Análisis de Carbono Total. Los cambios en la cantidad de carbono total e inorgánico fueron medidos con un analizador de carbono orgánico total (Mod. 1020, O.I. Analytical). El carbono total (CT) se determina por combustión catalítica de la muestra en la presencia de una atmosfera oxidante, a 680°C, el producto resultante de la combustión (CO<sub>2</sub>) se mide con un detector infrarrojo r.o dispersivo. El carbono inorgánico total (CIT) se determina por acidificación de la muestra, lo que disminuye el pH de esta y convierte los iones carbonato o bicarbonato a CO<sub>2</sub> disuelto. El CO<sub>2</sub> disuelto es purgado de la solución y llevado al detector infrarrojo que esta calibrado para mostrar directamente la masa de CO<sub>2</sub> detectado. Finalmente, el carbono orgánico total (COT) se determina por la diferencia de los resultados de CT y CIT.

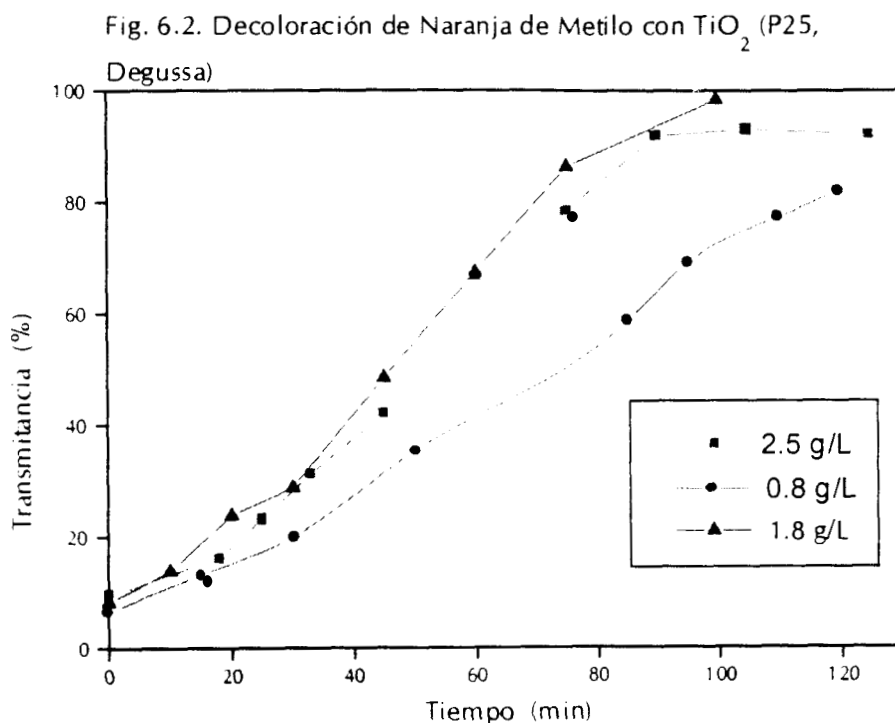
### 6.3. Resultados.

#### 6.3.1. Decoloración del Naranja de Metilo.

En esta sección se presentan los resultados de la actividad catalítica de diferentes materiales (ver tabla 6.2) en la reacción de decoloración de naranja de metilo. Cabe mencionar que la molécula de naranja de metilo no desaparece solamente con la presencia de la luz UV, los cambios observados se dieron cuando el catalizador fue iluminado con luz UV.

### 6.3.1.1. TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa)

En primer lugar, la figura 6.1 muestra el comportamiento del TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa) en la decoloración de naranja de metilo. Los resultados indican que al aumentar la carga del catalizador se incrementa la velocidad de decoloración; sin embargo, este aumento en la velocidad es pequeño cuando la concentración del catalizador pasa de 1.8 g/L a 2.5 g/L; siendo esta última, la concentración mínima requerida para obtener una completa absorción de fotones<sup>3</sup>. Lo anterior es conveniente desde el punto de vista de mejorar la eficiencia cuántica del sistema, que está dada como la cantidad de moléculas degradadas por moles de fotones absorbidos.

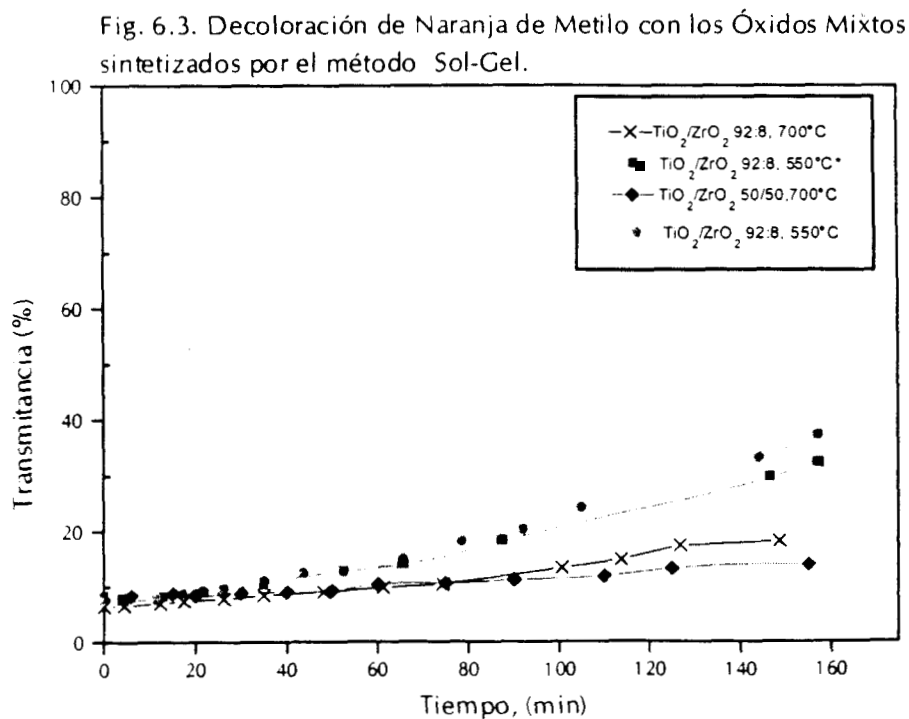


De esta manera, se podría suponer que después de esta concentración (2.5 g/L), quizá exista otra que mejore la velocidad de decoloración, la cual no debe ser mucho mayor a la mencionada, para no impedir la absorción de la luz por el catalizador presente en la parte más externa del fotoreactor.



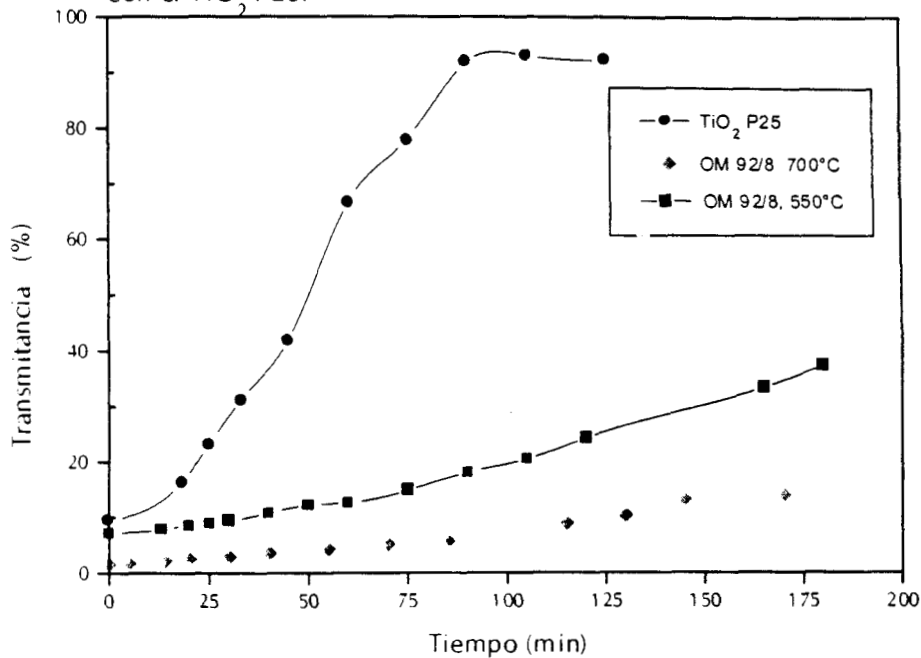
### 6.3.1.2. Óxidos Mixtos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .

En la fig. 6.3 se presenta el comportamiento a la decoloración de los materiales sintetizados de diferentes condiciones. Por ejemplo, la decoloración con el óxido mixto de relación equimolar ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , 50/50  $700^\circ\text{C}$ ) muestra una variación pobre tres horas después de estar irradiado el reactor. Este resultado implica que el  $\text{ZrTiO}_4$  –que es la estructura cristalina presente- tiene una fotoactividad nula. Las tres curvas restantes tienen en común el porcentaje molar de titanía en el óxido mixto; la diferencia entre estos materiales radica ya sea en la temperatura de calcinación o en la forma de obtención; así, los dos materiales con la misma relación molar y temperatura de calcinación se obtuvieron de manera diferente: en  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , 92/8\* la hidrólisis se llevó a cabo después de mezclar los alcóxidos, mientras que en el otro material, se realiza primero la hidrólisis de los alcóxidos puros y después se mezclan los soles. Con estos materiales la decoloración presenta prácticamente el mismo comportamiento lo cual no es sorprendente puesto que todas sus características son similares (área superficial, estructura cristalina, tamaño de cristal, cristalinidad, dispersión del circonio en la red de la titanía).



Analizando ahora las curvas de los materiales con la misma concentración pero con diferentes temperaturas de calcinación, se observa que cuando este parámetro se incrementa, la actividad decrece. En la figura 6.4 se presenta un gráfico de comparación entre el comportamiento del catalizador de referencia ( $\text{TiO}_2$ , P25) y el de los materiales binarios (obtenidos por mezclar los soles), a diferentes temperaturas de calcinación.

Fig. 6.4. Reaccion de Decoloracion de Naranja de Metilo. 16 ppm. Comparando los catalizadores de óxidos mixtos sintetizados con el  $\text{TiO}_2$  P25.



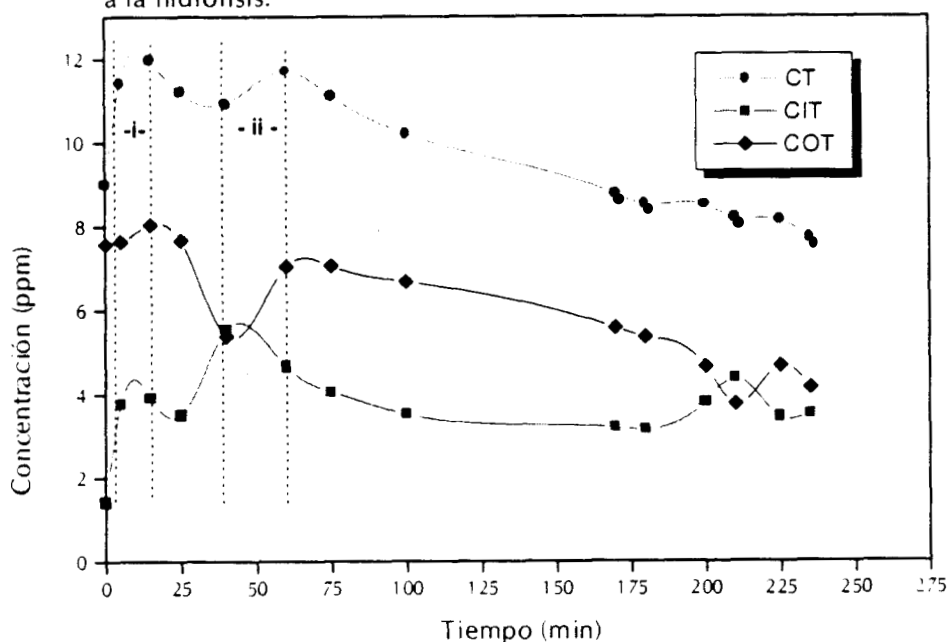
La disminución de actividad en materiales mixtos de la misma concentración pero a mayor temperatura de calcinación se puede explicar en función de los cambios en el área superficial (disminución del 80% del área), en el mayor tamaño de cristal y en la aparición de un pequeño porcentaje de  $\text{ZrTiO}_4$ . Sin embargo, si consideramos los resultados obtenidos por Tanaka y col.<sup>18</sup>, donde un mayor porcentaje de la fase cristalina anatasa muestra mejor actividad fotocatalítica que el rutilo, debido principalmente a las diferencias en los espacios energéticos prohibidos de estas fases; donde también un mayor tamaño de cristal es más eficiente porque dicen, la recombinación del par  $e^-/h^+$  se retarda, entonces, no es

### 6.3.2. Degradación de Naranja de Metilo.

En la figura 6.5 y 6.6 se presenta el comportamiento del óxido mixto  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 \cdot 92/8$  (hidrólisis hecha previa mezcla de los alcóxidos) y del  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) como catalizador para la degradación de la molécula de naranja de metilo. La degradación de éste compuesto se representan en la gráficas en términos de la disminución del carbono total (CT), el cual esta dividido en moléculas orgánicas (compuestos aromáticos, alifáticos, etc.) e inorgánicas (carbonatos, bicarbonatos). La presencia de estos dos tipos de compuestos en el curso de la reacción, es seguida por las curvas de carbono orgánico total (COT) y carbón inorgánico total (CIT), utilizando el analizador de carbono orgánico total (mod. 1020, O.I. Analytical).

En primer lugar, se describe el comportamiento de la curvas de carbono total en la fig. 6.5. La concentración inicial menor a 16 ppm se debe a que la molécula de naranja de metilo contiene 50 % de átomos de carbono, sin embargo, ésta concentración inicial aumenta (región I) antes de descender como se esperaría, de igual forma que en la región ii.

Fig. 6.5. Degradación de Naranja de Metilo con catalizador binario. Síntesis de catalizador por mezclar los alcóxidos metálicos previo a la hidrólisis.



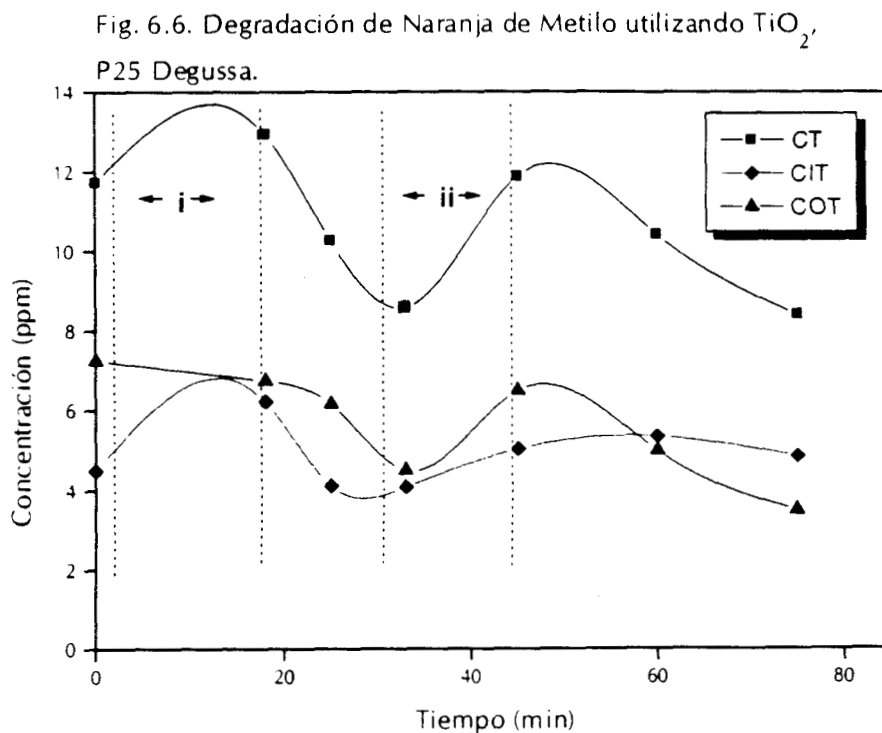
comprendible la diferencia tan grande en las actividades fotocatalíticas entre los materiales mixtos sintetizados y el de referencia. Más aún si se toma en cuenta que en los óxidos mixtos de esta naturaleza (materiales homogéneamente distribuidos, cap. 5), se presentan sitios ácidos que pueden llegar a mejorar la oxidación de las moléculas adsorbidas<sup>22,29</sup>, además de que existe una inhibición de la estructura cristalina rutilo –la cual esta presente en un 30% en el TiO<sub>2</sub>, P25-.

Por lo anterior, se puede considerar, que es precisamente el hecho de contar con la inhibición de la fase rutilo lo que deteriora la eficiencia catalítica de los óxidos mixtos sintetizados, esto es, que para que un catalizador sea eficiente en este tipo de procesos es necesario que exista una mezcla de fases Anatasa/Rutilo.

La molécula de naranja de metilo presenta resonancia debido a la unión, por el grupo azo, de los dos anillos aromáticos. Este grupo conocido como cromóforo, es el responsable de la coloración del compuesto. Si la reacción de oxidación-reducción, procediera por la adición de sustituyentes como el <sup>-</sup>OH, al anillo aromático, el color de la solución se intensificaría (lo cual no ocurre), puesto que este tipo de sustituyentes es capaz de donar sus electrones al sistema insaturado de cromóforo. Además, considerando el carácter electrofílico del enlace azo, que es la parte primera más susceptible a la oxidación, podemos suponer que los primeros intermediarios seran moléculas aromáticas (aminas sustituidas). Por lo tanto, la velocidad de decoloración de la solución catalizada por los materiales sintetizados y por el TiO<sub>2</sub>, P25, será la velocidad de oxidación y consecuentemente, de desaparición del enlace conjugado azo. Así, la decoloración de estos compuestos no implica la mineralización de la molécula, sino más bien, su rompimiento.

Es difícil explicar el comportamiento de CT en las dos regiones marcadas en la gráfica, ya que se esperaría un descenso desde el inicio de la reacción; sin embargo, este comportamiento es similar tanto en el catalizador de referencia ( $\text{TiO}_2$ , P25) como con los óxidos mixtos, así que pareciera un defecto asociado al equipo de medición. Lo cierto es que en ambos catalizadores existe la desaparición de la molécula, siendo el  $\text{TiO}_2$  de referencia, de nuevo, mejor catalizador disminuyendo el 27 % del carbono inicial, cantidad degradada en dos horas, dos veces mayor a la presentada por el óxido mixto ( $\approx 13\%$ ) 4 horas después del encendido de la lámpara.

Aún cuando no es posible proponer mecanismos para la degradación del naranja de metilo, por no saber, específicamente, el tipo de intermediarios presentes, si se puede decir, por el comportamiento de las curvas CIT y COT que dichos mecanismos siguen rutas diferentes. Como ya se había comentado en párrafos anteriores, estas curvas nos muestran la clase y cantidad de compuestos presentados en el curso de la reacción. La aparición y disminución de carbonato y/o bicarbonato de sodio son acompañadas forzosamente por una variación de las moléculas orgánicas.



La diferencia entre las velocidades de decoloración y degradación se puede explicar por el hecho de que la primer fase de la reacción es el rompimiento del enlace azo, proceso rápido debido a la reactividad de este grupo. Posterior a la ruptura de este enlace, los probables intermediarios son moléculas aromáticas cuya transformación será más rápida –dentro del proceso global de reacción- que la conversión de los átomos de carbono a  $\text{CO}_2$ .<sup>3</sup>

## 7. RESÚMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

---

1. Se obtuvieron soles de titania estables de pequeño tamaño de partícula. El tamaño de partícula de éstos influye en características como la transparencia de las películas depositadas.
2. En las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  92/8, son homogéneas en el color, presentan poca rugosidad y buena adherencia. En estos materiales se presenta la estructura cristalina anatasa y con el tratamiento térmico las películas no existen rompimientos en las películas.  
Las anteriores, son características apropiadas para la implementación de procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes en fase acuosa; sobre todo si se considera que los efluentes contaminados, normalmente contienen partículas suspendidas, lo cual llevaría consigo la atrición del catalizador.
3. La diferencia en propiedades estructurales entre los materiales en polvo y en forma de película, se debe a la presencia del soporte; lo cual, además de provocar el crecimiento del gel en el plano del sustrato, favorece la presencia de estructuras cristalinas de menor densidad.
4. En general, los materiales mixtos en polvo se presentan una estabilidad térmica mejorada. Los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  50/50 a  $700^\circ\text{C}$  exhiben la estructura cristalina del  $\text{ZrTiO}_4$ , que en pruebas de decoloración de Naranja de Metilo resultó ineficiente.
5. Los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  92/8 calcinados a  $550^\circ\text{C}$  presentan la fase cristalina anatasa, la cual se mantiene hasta los  $700^\circ\text{C}$ , temperatura en la que aparece una ligera señal de  $\text{ZrTiO}_4$ . En estos materiales, el circonio se encuentra homogéneamente distribuido en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  generándose una distorsión.
6. La baja eficiencia fotocatalítica de los polvos de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  92/8 se explica desde el punto de vista de la inhibición de la fase cristalina rutilo. Por lo que para que un fotocatalizador sea eficiente, es conveniente la presencia de una mezcla de fases cristalinas de la titania: anatasa + rutilo en una proporción como la que se

presenta en el material de referencia  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) - 70% anatasa y 30% rutilo).

7. La velocidad de decoloración de la solución de naranja de metilo es rápida, al utilizar el  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa), lo anterior no se traduce en una degradación de la molécula modelo.



## 8. BIBLIOGRAFIA

---

1. Scott, J.P., and Ollis, D.F. 1995. *Integration of chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations*. *Environmental Progress*. 14 (2), 88-103.
2. Fox, M.A., 1992. *Photocatalysis: Decontamination with sunlight*. *CHEMTECH*. Nov. 680-685.
3. Herrmann, J.M., Guillard, C., and Pichat, P. 1993. *Heterogeneous Photocatalysis: An emmerging Technology for Water Treatment*. *Catalysis Today*. 17, 7-20.
4. Ollis, D.F. 1985. *Contaminant Degradation in Water*. *Environmental Science and Technology*. 18 (6), 480-484.
5. Serpone, N., Terzian, R., Minero, C., and Pelizzetti, E. 1993. *Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, Cresols and Fluorophenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions*. *American Chemical Society*. 15, 281-313.
6. Pruden, L. and Ollis, D.F., 1980. *Is Photocatalysis Catalytic?*. *Journal of Catalysis*. 66, 383-390.
7. Pruden, L. and Ollis, D.F., 1983. *Photoassisted Heterogenous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water*. *Journal of Catalysis*. 82, 404-417.
8. Glaze, W.H., Kenneke, J.F. and Ferry, J.L., 1993. *Chlorinated Byproducts from the TiO<sub>2</sub>-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene in Water*. *Environment Science and Technology*. 27, 177-184.
9. Ollis, D.F., Hsiao, C., Budiman, L. and Lee, C. 1984. *Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes*. *Journal of Catalysis*. 88, 89-96.
10. Chen, L., and Chou, T. 1993. *Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange using titanium Dioxide as Catalyst*. *Industrial Engineering Chemical Research*. 32, 1520-1527.
11. Crittenden, J.C., Zhang, Y., and Hand, D. 1996. *Solar Detoxification of Fuel contaminated Groundwater using Fixed-bed Photocatalysts*. *Water Environment Research*. 68(3), 270-278.
12. Valladares, J.E. and Bolton, J.R. 1993. *A method for the Determination of Quantum Yields in Heterogeneous Systems: The TiO<sub>2</sub> Fotocatalyzed Bleaching of Methylene Blue*. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ed. Elsevier Science Publisher. Pp. 111-120.
13. Pichat, P., Guillard, C., Maillard, L., Amairic, L., and D'Oliveira, C. 1993. *TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Destruction of Water Aromatic Pollutants: Intermediates; Properties- Degradability Correlation; Effects of Inorganics Ions and TiO<sub>2</sub> Surface Area, Comparisons with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes*. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ed. Elsevier Science Publisher. Pp. 207-223.
14. Low, G.K.C., Mc Evoy, S.R., and Matews, R.W. 1991. *Environmental Science And Technology*. 25,460.
15. Mao, Y., Scöneich, C., and Asmus, K,D. 1990. *J. Phys. Chem.*, 95, 100080.

16. Tunesi, S., and Anderson, M. 1991. *Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using suspended TiO<sub>2</sub> Ceramic Membranes*. Journal of Physical Chemistry. 95, 3399-3405.
17. Oosawa, Y., and Grätzel, M. 1988. *Effect of Surface Hydroxyl Density On Photocatalytic Oxygen Generation in Aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 84 (1), 197-205.
18. Tanaka, K., Capule, M.F., and Hisaanaga, T. 1991. *Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its Photocatalytic Action*. Chem. Physics Lett. 187 (1,2) 73-76.
19. Tanaka, K., Rivera, A.P., and Hisaanaga, T. 1993. *Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Pollutants*. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Ed. Elsevier Science Publisher, 169-178.
20. Zeltner, W.A., Hill, Ch. G., and Anderson, M. 1993. *Supported Titania for Photodegradation*. CHEMTECH. May. 21-28.
21. Kato, K., Tsuzuki, H., Taoda, Y., et. al. 1994. *Crystal Structures of TiO<sub>2</sub> thin coatings Prepare from the alkoxide Solution via Dip-Coating Technique Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid*. J. of Mat. Sci. 29, 5911-5915.
22. Xu, Q., and Anderson, M. 1994. *Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Thermal Stability of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides*. J. Am. Ceram. Soc., 76 (8), 2093-2097.
23. Xu, Q., and Anderson, M. 1994. *Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Xerogels*. J. Am. Ceram. Soc., 77(7), 1939-1945.
24. Anderson, C., and Bard, A. 1995. *An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis*. J. Phys. Chem. 99, 9882-9885.
25. Anderson, C., and Bard, J., 1997. *Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials*. J. Phys. Chem. B. 101, 2622-2616.
26. Fu, X., Clark, L., Yang, Q., and Anderson, M. 1996. *Enhance Photocatalytic Performance of Titania- Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*. Environ. Sci. Technol. 30, 647-653.
27. Do, Y., Lee, W., Dwight, K., and Wold, A. 1994. *The effect of WO<sub>3</sub> on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>*. J. of Solid State Chem. 108, 198-201.
28. Livage, J., and Sanchez, C. 1992. *Sol-Gel Chemistry*. J. of Non-Crystalline Solids. 145, 11-19.
29. Gluglielmi, M., and Carturan, G. 1988. *Precursors for Sol-Gel Preparations*. J. of Non-Crystalline Solids. 100, 16-30.
30. Sanchez, C., and Livage, J. 1990. *Sol-Gel Chemistry from Metal Alcoxide Precursors*. New J. Chem. 14, 513-521.
31. Mehrotra, R.C. 1988. *Synthesis and Reactions of Metal Alcoxides*. J. of Non-Crystalline Solids, 100, 1-15.
32. Miller, B.M., and Edmond, I.K. *Control of Mixed Oxide Textural and Acidic Properties by the Sol-Gel Method*. Catalysis Today.

33. Brinker, C.J., Hurd A., Schunk, P.R. Frye, G.C., and Ashley, C.S. 1992. *Review of Sol-Gel Thin Film Formation*. J. of Non-Crystalline Solids. 117&118, 424-436.
34. Brinker, C.J., and Hurd, A. 1994. *Fundamentals of Sol-Gel Dip.Coating*. J. Phys. III France. 4, 1231-1242.
35. Scherer, G.W. 1997. *Sintering of Sol-Gel Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 8, 353-363.
36. Brinker, C.J., and Scherer, G.W. 1990. *Sol-Gel Science*. Academic Press Inc. Cap. 1, 13.
37. Montoya, J.A. 1996. *Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-Base de Oxidos Metálicos Mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana.
38. González, J.F. 1992. *Reporte de Procedimientos para la Obtención de Geles de Titania a partir de Tetraisopropóxido de Titanio*. UAM-IPH.
39. Magini, M., and Cabrini, A. 1972. J. Appl. Cryst. 5, 14.
40. Introduction to Organic Chemistry.
41. Rakoff, H., and Rose, N.C. 1975. *Química Orgánica Fundamental*. Ed. Limusa. Cap. 17,18.
42. Barrera C. E., Rangel H.A. y Viveros G.T. 1995. *Memorias del Simposium "Fernando Romo"*. BUAP