

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA. ÁREA DE CATÁLISIS.**

***“SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NUEVOS  
MATERIALES PREPARADOS POR EL  
PROCESO SOL-GEL DE TITANIA  
MODIFICADA CON DIFERENTES IONES.”***

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA  
PRESENTA:**

**Q. EMMA ELISA ORTIZ ISLAS.**

**ASESORA:**

**DRA. TESSY MARIA LÓPEZ GOERNE**

**ABRIL DEL 2005.**

## **AGRADECIMIENTOS:**

A la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA por la oportunidad y el apoyo que me brindó para realizar el presente proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la ayuda económica que me brindó a través de la beca No. 124869 durante la realización de la presente tesis.

Al INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO por las facilidades otorgadas para realizar parte de ésta investigación y por la beca complementaria No. 140138 que me otorgó.

A los miembros del JURADO por el tiempo que dedicaron durante la revisión de la tesis, así como a sus sugerencias constructivas que permitieron una mejor presentación de ésta tesis:

Dra. Tessa López Goerne

Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Dr. Juan Méndez Vivar

Dr. Jorge Antonio Ascencio Gutiérrez

Dr. Antonio Campero Celis

Al Dr. Juan Navarrete. Por todo el apoyo que me brindó durante el desarrollo de la presente tesis.

A los siguientes doctores que me permitieron compartir sus conocimientos y colaboraron en las publicaciones derivadas de ésta tesis:

Dr. Ricardo Gómez

Dr. X. Bokhimi

Dr. Enrique Sánchez

Dr. Francisco Tzompantzi

## **DEDICATORIAS:**

Dedico ésta tesis a mi Familia por ser el aliciente que me ayuda a seguir en los momentos difíciles, así como los momentos buenos que compartimos con alegría. Gracias por ser mi familia.

A MIS PADRES: Martha Islas Cruz y Martín Ortiz Ortiz

A MIS HERMANAS Y HERMANO: Martha Teresa, Elizabeth, Verónica, Guadalupe y Amando.

AMIS SOBRINOS: Erika, Brenda, Omar, José Luís, Enrique, Citlalli, Nallely, Fernanda, Valeria, Ángel Martín, Carlos, Ana Laura, José Manuel y Eduardo.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DE LA UAM: Ma. Elena Manríquez, Maria de Jesús Miguel, Ma. Luisa Ramón, Adriana Bonilla, Mayra Álvarez, Jesús Hernández, Albino Moreno, Gonzalo Hernández ...

A MIS COMPAÑEROS DE GENERACION: Yolanda Peña, Leticia López, Adriana Aquino, Elizabeth Escamilla y José Luis Rodríguez.

Muy en especial a la Dra. TESSY con toda mi admiración, respeto y cariño. Por su gran valentía ante todas las situaciones adversa, logrando salir siempre avante. Además, por su asesoramiento durante la realización de ésta investigación.

¡GRACIAS A DIOS! Por la familia, amigos, asesores.... por todo lo que me ha dado.

## INDICE.

<b>Contenido:</b>	<b>Página</b>
<b>I. ANTECEDENTES.</b>	8
<b>II. INTRODUCCION GENERAL.</b>	
2.1 Nanomateriales.	10
2.2 Catálisis ácida.	12
2.3 Definición de sólidos ácidos.	15
2.4 Propiedades del TiO <sub>2</sub>	16
2.5 Métodos de obtención del TiO <sub>2</sub>	21
2. 5. 1 Método de fusión a la flama de Verneuil.	21
2. 5. 2 Método del sulfato.	21
2. 5. 3 Método de oxidación del TiCl <sub>4</sub> en fase de vapor.	22
2.5. 4 Método Sol-gel	23
2.5.4.1 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos.	24
2.5.4.2 TiO <sub>2</sub> sol-gel	29
2.6 Reacción de descomposición del 2-propanol.	33
2.7 Fotocatálisis	41
2.7. 1 Introducción	41
2.7. 2 Descripción de la fotocatálisis.	42
2.7.2. 1 Fotorreacción catalizada.	44
2.7.2.2 Catálisis fotogeneradas.	45
2.7. 3 Semiconductores.	45
2.7. 4 Cinética fotocatalítica.	46
2.7.5 Aplicaciones de la fotocatálisis.	48
<b>III. OBJETIVOS.</b>	53
Hipótesis	53

<b>IV. TITANIA SULFATADA. <math>\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}</math></b>	
<b>4.1 INTRODUCCION.</b>	56
<b>4.2 EXPERIMENTAL.</b>	
4.2.1 Síntesis.	59
4.2.2 Sulfatación.	61
4.2.3 Calcinación.	61
4.2.4 Caracterización.	
4.2.4.1 Propiedades de textura	62
4.2.4.2 Difracción de rayos-X.	62
4.2.4.3 Espectroscopia FTIR de adsorción de piridina.	62
4.2.4.4 Espectroscopia UV-VIS.	62
4.2.4.5 Análisis termogravimétrico (ATG).	63
4.2.4.6 Análisis de azufre.	63
4.2.5 Actividad catalítica	
4.2.5.1 Descomposición catalítica del 2-propanol.	63
4.2.5.2 Estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA).	63
<b>4.3. RESULTADOS.</b>	
4.3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	65
4.3.2 Análisis Termogravimétrico (ATG).	70
4.3.3 Contenido de azufre.	72
4.3.4 Identificación de grupos sulfato por espectroscopia FTIR.	73
4.3.5 Difracción de rayos X.	78
4.3.6 Propiedades Texturales.	87
4.3.7 Análisis de adsorción de piridina por espectroscopia FTIR.	91
4.3.8 Descomposición del 2-propanol.	97
4.3.9 Espectroscopia UV-VIS.	104
4.3.10 Estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA).	110
<b>4.4 CONCLUSIONES.</b>	116

## **V. TITANIA-HETEROPOLIACIDOS.(TiO<sub>2</sub>/HPAs).**

### **5.1 INTRODUCCION.**

5. 1. 1 Heteropoliácidos. Estructura.	120
5. 1. 2 Estabilidad térmica.	123
5. 1. 3 Propiedades ácidas.	123
5. 1. 4 Propiedades Redox.	124
5. 1. 5 Heteropoliácidos soportados.	124
5. 1. 6 Aplicaciones de HPAs soportados.	125

### **5.2 EXPERIMENTAL.**

5. 2. 1 Síntesis.	126
5. 2. 2 Caracterización.	
5. 2. 2. 1 Análisis espectroscópico.	127
5. 2. 2. 2 Propiedades de textura.	128
5. 2. 2. 3 Difracción de rayos X.	128
5. 2. 2. 4 Microscopia Electrónica de Transmisión.	128
5. 2. 3 Actividad Catalítica.	
5. 2. 3. 1 Descomposición catalítica del 2-propanol.	128
5. 2. 3. 2 Estudio de la degradación fotocatalítica del ácido 4,4-Diclorofenoxiacético.	129

### **5. 3. RESULTADOS.**

5. 3. 1 Difracción de rayos X.	130
5. 3. 2 Adsorción de piridina por espectroscopia FTIR.	135
5. 3. 3 Propiedades texturales.	141
5. 3. 4 Microscopia de transmisión electrónica.	145
5. 3. 5 Descomposición del 2-propanol.	150
5. 3. 6 Espectroscopia UV-VIS.	153
5. 3. 7 Degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.	157

### **5.4. CONCLUSIONES.** 164

## **VI. TITANIA FOSFATADA. TiO<sub>2</sub>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**

<b>6. 1 INTRODUCCION.</b>	167
<b>6. 2 EXPERIMENTAL.</b>	
6. 2. 1 Preparación de TiO <sub>2</sub> .	164
6. 2. 2 Fosfatación.	164
6. 2. 3 Calcinación.	164
6.2. 4 Caracterización.	164
<b>6. 3. RESULTADOS.</b>	
6. 3. 1 Propiedades de textura.	171
6. 3. 2 Adsorción de piridina.	177
6. 3. 3 Difracción de Rayos X.	181
6. 3. 4 Conversión del 2-propanol.	185
<b>6. 4 CONCLUSIONES.</b>	188
<b>VII. ANALISIS GENERAL DE RESULTADOS.</b>	190
<b>VIII. CONCLUSIONES GENERALES.</b>	200
<b>IX. REFERENCIAS.</b>	206

## **I. ANTECEDENTES.**

La estructura molecular de los materiales determina en gran medida sus propiedades. De tal manera que, cuando las partículas que los forman tienen tamaño en escala de los nanómetros, los materiales manifiestan propiedades únicas y útiles que pueden ser explotadas en una variedad de aplicaciones. Los nanomateriales pueden tener propiedades superiores a las de su contraparte de mayor tamaño o incluso presentar propiedades totalmente distintas. Por estas razones ha aumentado el interés sobre la preparación y estudio de los nanomateriales. Los nanomateriales pueden ser metales, cerámicos, polímeros o materiales compuestos. La característica que los define es su tamaño tan pequeño que se encuentra en el intervalo de 1-100 nanómetros. La variedad de los nanomateriales es amplia y tienen aplicaciones tanto en el campo científico como en el tecnológico, son utilizados desde pigmentos para pinturas, en productos farmacéuticos, en baterías, celdas de combustión, dispositivos electrónicos y ópticos, memorias magnéticas de alta capacidad de almacenamiento, así como catalizadores.

Existen varios procesos para producir nanomateriales, pero de todos los procesos solo la síntesis sol-gel puede producir materiales a temperaturas muy bajas ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) relativamente económicos, con este método se pueden sintetizar casi cualquier material, permite co-sintetizar dos o más materiales simultáneamente, permite encapsular una o más sustancias dentro de otro material, se pueden sintetizar materiales con alta pureza (99.9999%), además este método nos permite diseñar el proceso con precisión pues se pueden variar los parámetros de síntesis durante las primeras etapas del proceso y controlar las propiedades físicas, mecánicas y químicas finales del producto.

Por otro lado, la catálisis que es una rama de la ciencia y a pesar de que ha existido desde aproximadamente hace 100 años no estaba asociada con los nanomateriales. Sin embargo se puede considerar a la mayoría de los catalizadores sólidos como nanomateriales. Pues, muchas partículas metálicas dispersas en soportes catalíticos tienen tamaños nanométricos. Además, los poros en materiales zeolíticos tienen tamaño en el intervalo subnanométrico. En catálisis heterogénea, el fin en la mayoría de los casos es



obtener materiales con toda el área accesible posible por unidad de masa, debido a que la catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie y la actividad del catalizador aumenta con el área. La manera para aumentar el área es disminuir las dimensiones del sistema a un nivel nanométrico. Están relacionados a los materiales nanométricos con áreas grandes de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g.

En la actualidad las investigaciones se han enfocado en el diseño y comprensión de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos materiales no solo nos ofrecen la oportunidad de reemplazar a los corrosivos y contaminantes ácidos líquidos utilizados en proceso de refinación del petróleo, en la química fina y en la síntesis de medicamentos; además simplifican los procesos debido a que facilitan su separación de la mezcla de reacción y se puede recuperar. Los óxidos metálicos modificados con diferentes iones aparecen como sólidos ácidos fuertes.

También, la catálisis ha llegado a ser muy importante en el control de la contaminación ambiental y su uso en este ámbito con toda seguridad aumentará en el futuro. Dentro de esta área se encuentra la eliminación de los contaminantes NO<sub>x</sub> y de los COV<sub>x</sub> (Compuestos Orgánicos Volátiles) del medio ambiente y compuestos orgánicos de aguas residuales. Por otro lado, se ha establecido muy bien el uso de partículas de óxidos metálicos como fotocatalizadores y han demostrado gran utilidad en la completa mineralización de moléculas contaminantes presentes en aguas residuales y aire.

De aquí nuestro interés de aprovechar las ventajas que nos ofrece el método sol-gel, para preparar y estudiar nanomateriales de titanía modificada con iones sulfato, fosfato y heteropoliácidos, para obtener nanomateriales con propiedades catalíticas ácidas y utilizarlos específicamente dentro de los procesos petroquímicos y dentro del control de la contaminación, en particular, en la descontaminación de aguas.

## II. INTRODUCCION GENERAL.

### 2.1 Nanomateriales.

Las propiedades de los materiales pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a partículas en la escala de los nanómetros. En ciencia de los materiales “partícula” es un término general para describir pequeños objetos sólidos con algún tamaño que va desde la escala atómica ( $10^{-10}$  m) hasta la escala microscópica ( $10^{-3}$  m). Sin embargo, el tamaño de la partícula frecuentemente corresponde entre  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  m. Las partículas grandes ( $>10^{-6}$ ) son comúnmente llamados granos (zeolitas, carbonos, metales Raney) y las partículas pequeñas ( $<2$  nm) son frecuentemente agregados (metales) o cúmulos (metales, óxidos). El término cristalito describe a un pequeño cristal solo, las partículas pueden estar formadas por uno o más cristalitos<sup>1</sup>.

Todos los materiales están constituidos de granos (partículas) que a su vez los granos están formados por numerosos átomos. Estos granos son invisibles al ojo humano, dependiendo de su tamaño. En los materiales convencionales los granos que los conforman tienen un tamaño que varía de los 100 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) a milímetros (mm), mientras que los nanomateriales poseen tamaño de partículas en el orden de una billonésima de un metro. Un micrómetro ( $\mu\text{m}$ ) es una millonésima parte de un metro ( $10^{-6}$ ). Por comparación, el diámetro promedio del cabello humano es aproximadamente de 100  $\mu\text{m}$ . Un nanómetro es una dimensión más pequeña que un  $\mu\text{m}$  y es una billonésima parte de un metro ( $10^{-9}$ ). Un nanomaterial tiene tamaños de partículas entre 1-100 nm (nanopartículas). Si el tamaño promedio del radio de un átomo es de 1 a 2 ángstrom ( $\text{Å}$ ) y un nanómetro equivale a 10  $\text{Å}$ , entonces en un nanómetro pueden estar de 3-5 átomos dependiendo del radio atómico. Los nanomateriales son sólidos duros; resistentes; son dúctiles a altas temperaturas; son resistentes al deterioro, erosión y corrosión; además, son químicamente muy activos<sup>2</sup>.

Lo que hace que estos materiales sean diferentes e intrigantes, es su tamaño exageradamente pequeño. Las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de interacciones que existen entre los electrones, y entre iones y

electrones; al reducir el espacio donde puedan moverse los electrones es posible que aparezcan nuevos efectos debido al confinamiento espacial. Esto hace que los niveles energéticos en los que pueden estar los electrones dentro de las partículas se vean modificados. Debido a lo anterior, y al hecho de que la proporción de superficie a volumen se ve notablemente aumentada, las nanopartículas pueden presentar propiedades nuevas, que no aparecen en el material en cantidades grandes (“en bulto”) ni tampoco en las entidades fundamentales que constituyen al sólido<sup>3</sup>.

Otra propiedad muy importante de la nanopartículas es que su forma y estructura no corresponde al de sólido con mayor tamaño. A partir del siglo 19, los científicos fueron capaces de establecer una correlación entre la forma y la estructura del cristal. Lo último descubierto por difracción de rayos X permite establecer una correlación entre el ordenamiento atómico y la estructura cristalina. Sin embargo, se ha reportado que las nanopartículas tienen estructuras y formas muy diferentes de los materiales de mayor tamaño. La principal razón es la naturaleza de las fuerzas tales como la tensión superficial, que actúa en nanopartículas<sup>3</sup>.

Uno de los campos en el cual las nanopartículas han incrementado su importancia es el de la catálisis. En este campo, el fin es obtener una distribución de partículas con forma y tamaño bien definidas para mejorar la actividad catalítica. En particular, es necesario obtener partículas en un estado muy disperso en el que la mayoría de los átomos estén localizados en la superficie. Una manera para obtener una distribución bien definida de partículas soportadas, es realizar una oxidación/reducción para remover la moléculas ligadas, lográndose producir una mejor distribución y control del tamaño. Un ejemplo es Ag/SiO<sub>2</sub> reportado por Chao y Andres<sup>4</sup>.

La estructura de un sólido comprende el área, el tamaño de poro; así como la forma y el volumen total de los poros. Estos parámetros son muy importantes en la catálisis debido a que son los responsables de la actividad catalítica del catalizador cuando este se encuentra en un medio de reacción

Un material sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. En los materiales convencionales un porcentaje relativamente pequeño pueden estar en o cerca de la superficie. En los nanomateriales su tamaño pequeño asegura que muchos átomos, quizás la mitad o más en algunos casos, puedan estar cerca de la superficie.

Muchos de los catalizadores de importancia práctica tienen poros grandes y poseen áreas específicas grandes<sup>5</sup>. Aunque la actividad catalítica puede estar relacionada directamente solo con su superficie total, la determinación del área es considerada generalmente por ser un requerimiento importante en la caracterización de los catalizadores. Además, es necesaria para especificar la naturaleza de la estructura de los poros ya que estos controlan el transporte de los reactivos y productos de la reacción catalítica. En ciertos casos, el curso de la reacción está influenciada por el tamaño y la forma del poro.

## ***2.2. Catálisis ácida.***

En los últimos años se ha enfocado el interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, debido a que estos alternativamente pueden llegar a remplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos como el HF y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos y en la química fina. Los catalizadores ácidos líquidos son fuente de contaminación, son de riesgo industrial y causan corrosión en equipos<sup>6-12</sup>. Por consiguiente, los catalizadores sólidos son alternativos para diseñar procesos limpios, de tal manera que el medio ambiente se vea protegido. El usar catalizadores sólidos ácidos es más atractivo debido a que tienen varias ventajas sobre los catalizadores ácidos líquidos, como son la facilidad de separarlos de la mezclas de reacción, es posible su regeneración y por lo tanto volver a ser usados y además, su posible influencia en la selectividad<sup>13-17</sup>. Estas ventajas ofrecen procesos económicos más favorables y sobre todo la disminución de la contaminación. En este contexto, se han desarrollados nuevos tipos de sólidos superácidos entre ellos los

óxidos metálicos simples o binarios ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2-SiO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$ ,  $NiO-ZrO_2$ ) modificados con aniones<sup>18-23</sup>. Se ha encontrado que aniones como el  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  y  $OH^-$  refuerzan o mejoran la acidez y otras propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos, como la estabilidad térmica y la mesoporosidad<sup>24-27</sup>.

Los óxidos metálicos sulfatados son sólidos ácidos fuertes los cuales han obtenido mucho interés y están siendo investigados ampliamente, debido a que éstos tienen la habilidad para catalizar reacciones características de catalizadores ácidos líquidos fuertes. Arata<sup>13</sup> ha identificado varios óxidos sulfatados activos, entre ellos  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ,  $SO_4^{2-}/TiO_2$ ,  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$ ,  $SO_4^{2-}/SnO_2$ , de quienes sus propiedades superficiales y principalmente su acidez varía significativamente dependiendo del método de sulfatación utilizado y de la variación en la concentración de los sulfatos.

De entre todos estos óxidos metálicos sulfatados, la zirconia sulfatada es la más estudiada y reportada por diferentes autores como Ko<sup>28</sup>, Morterra<sup>29-31</sup>, López<sup>32-34</sup>, Baiker<sup>35</sup>, Iglesias<sup>36</sup>, entre otros. La zirconia sulfatada llamó la atención debido a que con la acidez que presentaba podía catalizar reacciones como isomerización, alquilación y craqueo. Estas reacciones son llevadas a cabo dentro de la refinación del petróleo para obtener como productos hidrocarburos con alto número de octano los cuales son utilizados en la fabricación de gasolina reformulada. Además, en estas reacciones se utilizan a los catalizadores corrosivos y peligrosos antes mencionados<sup>10</sup>.

La demanda actual por gasolina reformulada surge a partir de las preocupaciones sobre el medio ambiente y las legislaciones que han aparecido alrededor del mundo sobre un aire limpio, el cual está relacionado directamente con la calidad de vida del ser humano. La US Clean Air Act de 1990<sup>37,38</sup> restringe el uso de metales pesados como el tetraetilo de plomo, también baja los niveles permitidos de hidrocarburos ligeros y la concentración de benceno en combustibles así como aumentar el mínimo contenido de especies oxigenadas.

Además, los productos obtenidos en la isomerización como el isobutano e isobutileno son utilizados para obtener productos como el metil ter-butyl éter (MTBE) y el

etil ter-butil éter (ETBE). Ambos productos son producidos a partir del metanol y etanol en donde cada uno reacciona respectivamente con isobutileno<sup>39</sup>. Estos son usados como aditivos oxigenados en la gasolina de los automóviles permitiendo la eliminación del venenoso tetraetilo de plomo y también aumentan el número de octano.

Bajo el mismo propósito práctico de la zirconia sulfatada, la zirconia fosfatada también se está estudiando, encontrándose que aunque el ácido fosfórico es un ácido más débil que el ácido sulfúrico (ambos ácidos son utilizados como precursores de los sulfatos y fosfatos) muestras de zirconia fosfatada han mostrado una fuerza ácida más grande que el ácido sulfúrico al 100 %<sup>40</sup>. También, se ha reportado que mientras los óxidos sulfatados pueden sufrir pérdida de sulfatos cuando estos se calcinan a altas temperaturas, la pérdida de fosfatos es menos común<sup>41, 42</sup>.

Bajo el mismo contexto de catalizadores sólidos ácidos, existen otros sólidos que poseen propiedades catalíticas tanto ácidas como redox conocidos como heteropoliácidos (HPAs)<sup>43, 44</sup>, siendo los HPAs del tipo Keggin los más importantes dentro de la catálisis debido a que son térmicamente muy estables y fácil de sintetizar<sup>45</sup>, pero presentan la desventaja de tener una área específica baja (1-10 g/m<sup>2</sup>) que limitan su aplicación en reacciones en fase gas-sólido<sup>46</sup>. Afortunadamente, esta desventaja se puede superar cuando los HPAs son dispersados en soportes de área grande. Los óxidos con características ácidas o neutras como SiO<sub>2</sub><sup>47,48</sup>, carbón activado<sup>49</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>50</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>51, 52</sup> son convenientes como soportes, mientras que óxidos que exhiben propiedades básicas como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO tienden a descomponer a los HPAs<sup>53</sup>.

Aunque, la zirconia sulfatada, fosfatada y como soporte de heteropoliácidos es la más reportada y estudiada debido a las propiedades superácidas que forma, tiene la desventaja de desactivarse rápidamente. Sin embargo, la literatura actual indica que los catalizadores de titanía sulfatada puede tener características ácidas similares a las de la zirconia sulfatada. Por consiguiente la titanía sulfatada puede también ser efectiva en la isomerización de n-butano, alquilación de n-buteno y descomposición de alcoholes<sup>54</sup>. También como la zirconia sulfatada, la titanía fosfatada se ha caracterizado por ser un

material bastante ácido<sup>55</sup>. Entonces, queremos encontrar materiales sólidos ácidos a base de titanía sin que ésta sufra desactivación.

### **2.3 Definición de sólidos ácidos.**

En términos generales, se puede entender que un sólido ácido es aquel sólido en el cual el color de un indicador básico cambia o un sólido en el cual una base es químicamente adsorbida. Siguiendo las definiciones de Bronsted y Lewis, un sólido ácido muestra una tendencia para donar un protón o aceptar un par electrónico respectivamente. Estas definiciones se han aceptado para entender la acidez que presentan varios sólidos y son convenientes para describir a un catalizador sólido ácido<sup>56</sup>. Entre los sólidos ácidos se encuentran las arcillas naturales (cuyos principales constituyentes son la sílice y la alúmina), sólidos ácidos sintéticos de sílice-alúmina, la mezcla de óxidos (que exhiben propiedades ácidas y actividad catalítica) y óxidos, sulfatos, nitratos y fosfatos metálicos.

Por otro lado, un sólido superácido se define como un sólido ácido cuya fuerza es más grande que la fuerza del ácido sulfúrico al 100%. Si la fuerza ácida del ácido sulfúrico al 100% expresada en términos de la función ácida de Hammett ( $H_0$ ) es de -11.9, por lo tanto un sólido con  $H_0 < -11.9$  será un sólido superácido. Algunos ejemplos son el  $SbF_5$  soportado en óxidos como  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-ZrO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$  y aquí se encuentran los óxidos metálicos sulfatados.

La fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida a su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de transferencia de protones de la superficie del sólido al adsorbato la fuerza ácida es expresada por la función ácida de Hammett ( $H_0$ ) de la siguiente manera:

$$H_0 = pK_a + \log \frac{(B)}{(BH^+)} \quad (1)$$

Donde, (B) y  $(BH^+)$  corresponden a la concentración de la base neutra (indicador básico) y su ácido conjugado respectivamente y  $pK_a$  es el  $pK_{HB^+}$ . Si la reacción toma lugar

por medio de la transferencia de un par electrónico desde el adsorbato a la superficie, ( $H_0$ ) se expresa así:

$$H_0 = pK_a + \log (B)/(AB) \quad (2)$$

Donde, (AB) es la concentración de la base neutra que reacciona con el ácido de Lewis o el aceptor del par electrónico, A.

El color de un indicador apropiado adsorbido en una superficie puede dar la medida de la fuerza ácida. Si el color es aquel de la forma ácida del indicador entonces el valor de la función  $H_0$  de la superficie es igual o más bajo que el  $pK_a$  del ácido conjugado del indicador. Valores bajos de  $H_0$  corresponden a fuerzas ácidas grandes. Para indicadores que sufren cambio de color de esta forma, a valores bajos de  $pK_a$  la fuerza ácida del sólido es más grande.

La cantidad de acidez en un sólido se expresa como el número de mmoles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área del sólido, y esta cantidad se obtiene midiendo la cantidad de base que reacciona con el sólido ácido.

Existen dos métodos principales para determinar la fuerza y cantidad ácida de un sólido. Uno es el método de titulación utilizando aminas como indicadores y el segundo es la adsorción de bases gaseosas.

Se tienen varios indicadores básicos incoloros, si al adsorberse toma el color de la forma ácida del indicador (ácido conjugado) el sólido tendrá un  $H_0$  por lo menos igual o menor que el  $pK_a$  del indicador.

#### **2.4. Propiedades del $TiO_2$ .**

El dióxido de titanio impuro fue aislado por primera vez en 1791, cuando el reverendo William Gregory originario de Devano, Inglaterra, aisló un óxido metálico



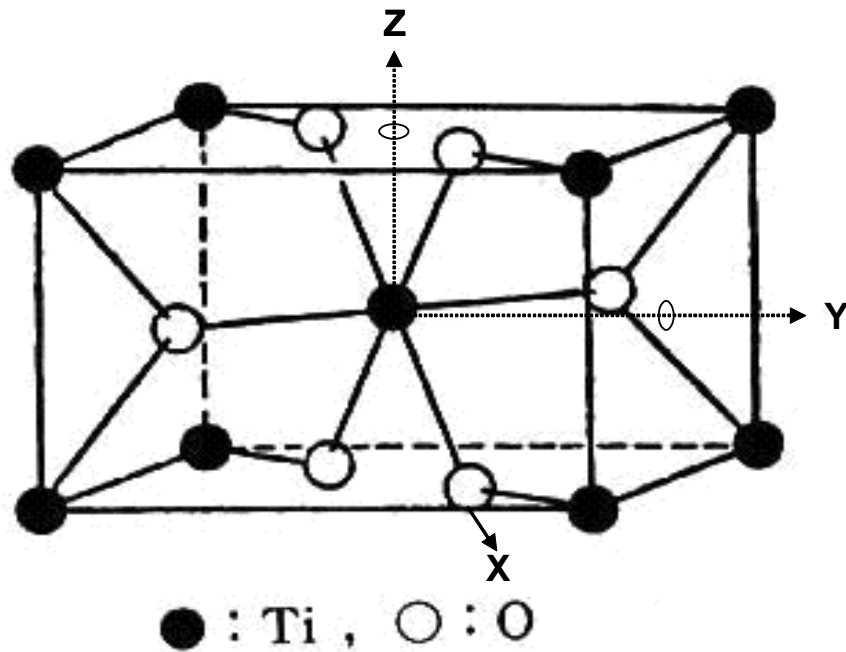
blanco de arenas negras magnéticas. El descubrimiento de este nuevo óxido blanco causó poco interés en ese tiempo, pero en 1795, Martín Klaproth notó que este material era similar a un óxido que el extrajo de depósitos Húngaros de rutilo. Klaproth llamó a este óxido como el elemento “titanio” debido a los titanes mitológicos, que fueron los primeros hijos de la tierra según la mitología griega, y este nombre aún persiste. Muchos años después el desarrollo del dióxido de titanio fue sólo como un producto comercial y fue el primer pigmento disponible en pequeñas cantidades.

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en tres fases (formas) cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. La anatasa y la broquita son formas monotrópicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas. La anatasa puede transformarse irreversiblemente a rutilo por calentamiento. A presión atmosférica la temperatura de transición de fases: anatasa-rutilo puede variar entre 400 y 1200 °C, dependiendo de las condiciones de preparación. Existen varios factores que influyen en el cambio de fase, como el tamaño de partícula, morfología del cristal, pero en particular influyen los iones dopantes<sup>57</sup>.

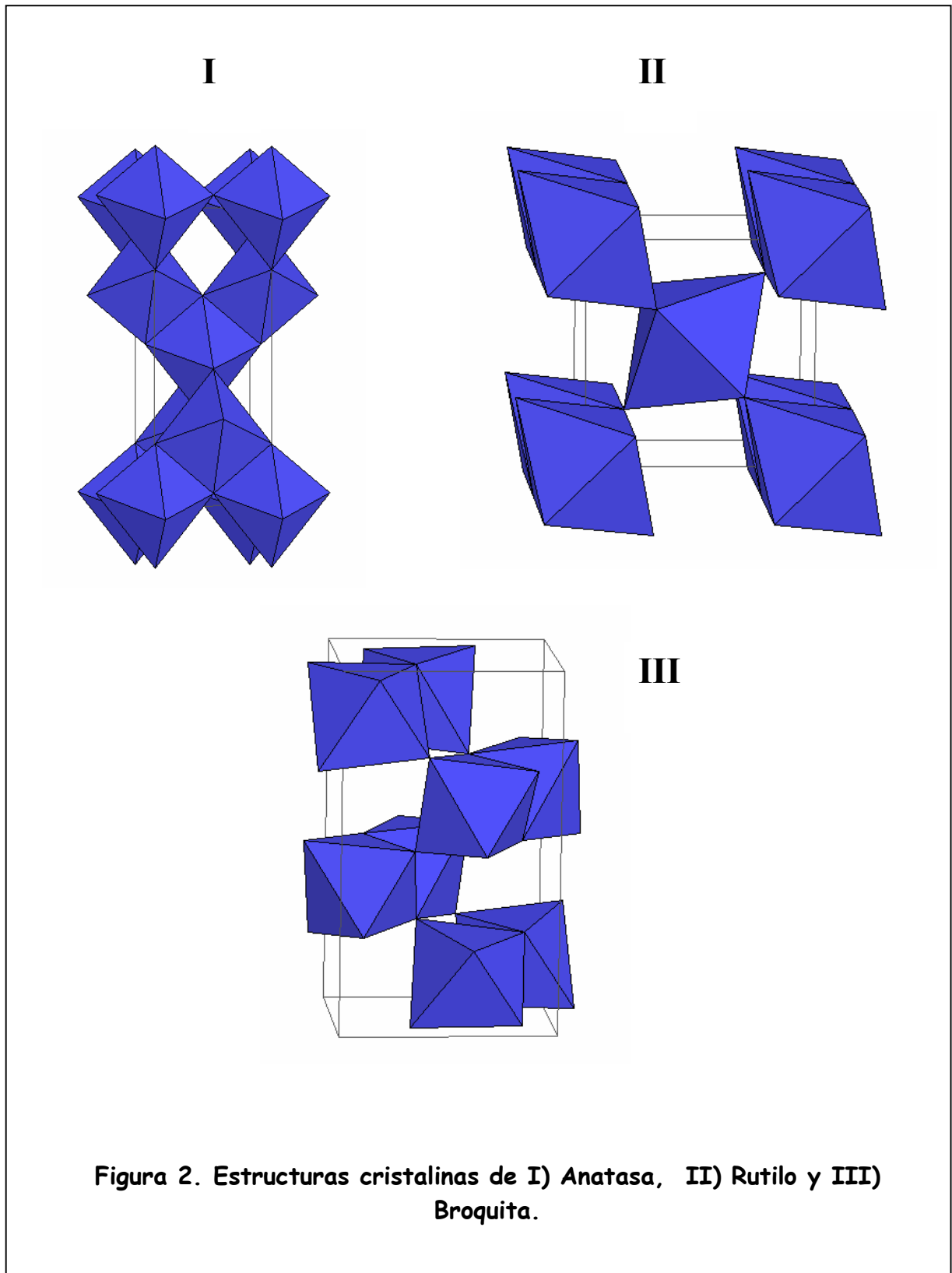
La literatura indica que de las tres fases, la anatasa posee una gran estabilidad química, resistencia a la foto corrosión, es inmune ante los agentes biológicos y posee alta área<sup>58</sup>. Sin embargo, la titanía comercial (Degussa P25) contiene del 60 al 80% de anatasa. El problema para producir solo la fase anatasa se debe a que el rutilo es la fase termodinámicamente más estable y aunque la anatasa es cinéticamente estable ésta se puede convertir a la fase rutilo con la temperatura. Por consiguiente se desea encontrar rutas de síntesis de TiO<sub>2</sub> en su forma anatasa a bajas temperaturas, para evitar su conversión a rutilo.

Los minerales de rutilo, anatasa y broquita son comúnmente de color rojo-café a negro. La anatasa y el rutilo son insolubles en agua, ácidos inorgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo el HF y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados y calientes disuelven a este óxido<sup>59</sup>.

En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena (Figura 1). Las estructura de anatasa y rutilo son tetragonales, mientras que la broquita es ortorrómbica (Figura 2). En las tres estructuras cada átomo de titanio esta unido a 6 átomos de oxígeno casi equidistante y cada átomo de oxígeno esta enlazado con tres átomos de titanio.



**Figura 1. Estructura Rutilo**



Actualmente el  $\text{TiO}_2$  tiene una gran variedad de aplicaciones y con sólo mirar a nuestro alrededor lo podemos encontrar en las pinturas de las paredes, maderas, motores de automóviles y aparatos domésticos, en los plásticos de las bolsas para empaquetamiento de alimentos, en los marcos de las ventanas, en papel fino, cosméticos, pastas dentales, en algunos comestibles y en procesos catalíticos también<sup>60-64</sup>.

Dentro de la catálisis tiene varias aplicaciones, el catalizador de titanía-vanadía se usa en la industria en la oxidación parcial del o-xileno para producir anhídrido ftálico<sup>65</sup>, este catalizador también se ha utilizado en reacciones de oxidación parcial como en la amoxidación de hidrocarburos aromáticos<sup>66</sup> y en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno<sup>67, 68</sup>. La titanía como soporte de metales es típica para la observación de la llamada “interacción metal soporte” (SMSI) que es uno de los fenómenos más estudiados en catálisis<sup>69</sup>. Además, el  $\text{TiO}_2$  pertenece al pequeño número de óxidos que exhiben una súper acidez después de modificarla con sulfatos<sup>70</sup>.

Además la titanía presenta propiedades semiconductoras, por lo cual aprovechando estas propiedades se usa como un fotocatalizador en la fotodegradación catalítica de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos<sup>71-78</sup>. Los compuestos orgánicos se pueden oxidar a  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente con catalizadores de  $\text{TiO}_2$  en presencia de luz UV. La luz UV excita a los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de los catalizadores semiconductores, produciendo huecos. Los pares electrón-hueco pueden iniciar reacciones redox con especies superficiales. Este fenómeno fotoquímico se está aprovechando para llevar a cabo procesos químicos de oxidación y reducción por lo que el  $\text{TiO}_2$  ha atraído considerablemente la atención para utilizarse como un fotocatalizador con grandes aplicaciones en problemas del medio ambiente, principalmente en la purificación del aire y del agua.

## **2. 5 Métodos de obtención del TiO<sub>2</sub>.**

Las propiedades físicas, químicas y catalíticas finales de los materiales dependen sin duda de la forma como se prepararon. La titanía se puede sintetizar por diferentes métodos:

### **2.5.1 Método de fusión a la flama de Verneuil.**

En este método el dióxido de titanio pulverizado se introduce directamente a una flama de oxígeno-hidrógeno, el cual es acarreado hacia una cápsula de fundición para el crecimiento del cristal. Durante el proceso, se puede llevar a cabo alguna segregación de impurezas pero estas pueden ser evacuadas por volatilización. Sin embargo, los cristales invariablemente contienen hidrógeno. Cuando son extraídos del horno, los cristales son de un color azul oscuro y mantienen la estructura de rutilo.

En éste primer método se obtiene un monocristal de TiO<sub>2</sub> que adquiere una estructura de rutilo, mientras que con los restantes se obtienen compuestos amorfos con estructura de rutilo, anatasa o una mezcla de las dos.

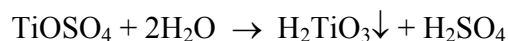
### **2. 5.2 Método del sulfato.**

Este método consiste en tratar con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 150-200°C con aire y agitación al mineral ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) a una temperatura de 150-200°C con aire y agitación, dando lugar a la formación del sulfato de titánico (TiOSO<sub>4</sub>) de acuerdo a la siguiente reacción:

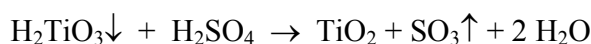


Esta reacción es exotérmica y se lleva a cabo rápidamente. Debido a que pueden quedar residuos de ilmenita, se agrega un exceso de ácido sulfúrico y también agentes coagulantes como el sulfhidrato sódico.

El sulfato ferroso precipita como  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cuando se enfría el sistema. Una vez separado el sulfato ferroso, el sulfato de titanio pasa a ácido titánico que precipita por la adición de agua:



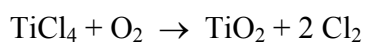
El sistema se calienta a una temperatura superior a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  con ácido sulfúrico produciéndose el  $\text{TiO}_2$  además de la descomposición del ácido sulfúrico:



Debido a que la temperatura utilizada durante el proceso es bastante elevada, la estructura que presenta el  $\text{TiO}_2$  es de rutilo.

### **2.5.3 Método de oxidación del $\text{TiCl}_4$ en fase de vapor.**

En este método, una mezcla de oxígeno seco o de aire con el  $\text{TiCl}_4$  en fase vapor se pasa a través de un tubo de sílice a  $650\text{-}750^\circ\text{C}$ , donde ocurre la combustión; formándose la estructura cristalina anatasa:



El horno contiene partículas finas de  $\text{TiO}_2$  y el cloro es evacuado con nitrógeno. El  $\text{TiO}_2$  es recolectado y el cloro es reciclado. La reacción es exotérmica y puede llevarse a cabo en continuo.

En otros métodos, el  $\text{TiCl}_4$  puede reaccionar con vapor de agua y producir  $\text{TiO}_2$  y  $\text{HCl}$  o puede ser hidrolizado y producir  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{HCl}$ . El  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  debe ser precipitado y tratado térmicamente para producir  $\text{TiO}_2$ .

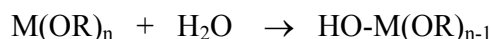
#### 2.5.4. Método sol-gel.

Brinker y Scherer han definido al procedimiento sol-gel como “*la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente*”<sup>79</sup>. Un **gel** es un sistema coloidal que consiste de dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Un **coloide** es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales. Un **sol** es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un **aerosol** es una suspensión coloidal de partículas de sólidos o líquidos en el aire u otro gas (ejemplo de suspensión es la neblina si las partículas son líquidas y humo si éstas son sólidas) y una **emulsión** es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todas estas clases de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. Dentro de los cerámicos están incluidos todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto cristalinos como no cristalinos.

En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide enlazado a varios ligandos. Por ejemplo, los precursores más comunes para preparar óxido de aluminio son sales inorgánicas como  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y compuestos orgánicos como  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . El último es un ejemplo de un **alcóxido**, los precursores más usados en investigaciones sol-gel.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El alcóxido más estudiado es el tetraetóxido de silicio  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS). Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que tienen directamente enlazado el

metal al carbono y no enlaces metal-oxígeno-carbono como en un alcóxido metálico, de esta manera los alcóxidos no son compuestos organometálicos, aunque la literatura frecuentemente usa este término para referir a un alcóxido como un compuesto organometálico. Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados, ya que estos reaccionan fácilmente con el agua. La reacción es conocida como **hidrólisis** por que un ión hidroxilo ataca al el átomo metálico, como se indica en la siguiente reacción:



Posteriormente dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse a través de una reacción de **condensación**<sup>80, 81</sup>.

#### **2.5.4.1 Proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos.**

Los alcóxidos de metales de transición,  $M(OR)_n$ , especialmente los metales de transición  $d^0$  (Ti, Zr), son usados como precursores para preparar vidrios y cerámicos. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores fuertes  $\pi$ ) que estabilizan a M en su estado de oxidación más alto y M es muy susceptible a un ataque nucleofílico. En el proceso sol-gel el precursor metalorgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la hidrólisis y la condensación, se van formando partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel del óxido metálico<sup>82- 85</sup>.

La síntesis por sol-gel se realiza en dos etapas. La etapa inicial conocida como **PREGELACIÓN**. En ésta etapa la **hidrólisis** ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en un alcohol o en algún otro solvente apropiado. Dentro de los intermediarios que se obtienen como resultado de ésta reacción se encuentran los oligómeros del ácido que corresponden al alcóxido utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también



se forma una micro estructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de **condensación o polimerización** los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH), formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de enlaces metaloxanos (M-OM), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel. Las reacciones que tienen lugar en esta etapa se representan en el Esquema 1. Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central. Cuando el número de coordinación se satisface ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S<sub>n</sub>), Esquema 2.

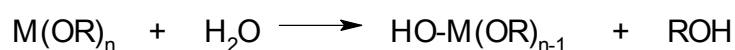
Precursor **M(OR)<sub>n</sub>**

**M**= metal

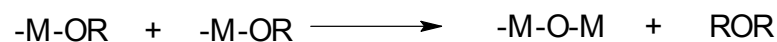
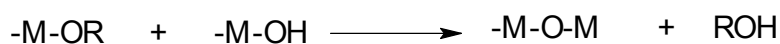
**n**= valencia

**R**= grupo alquilo (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, etc)

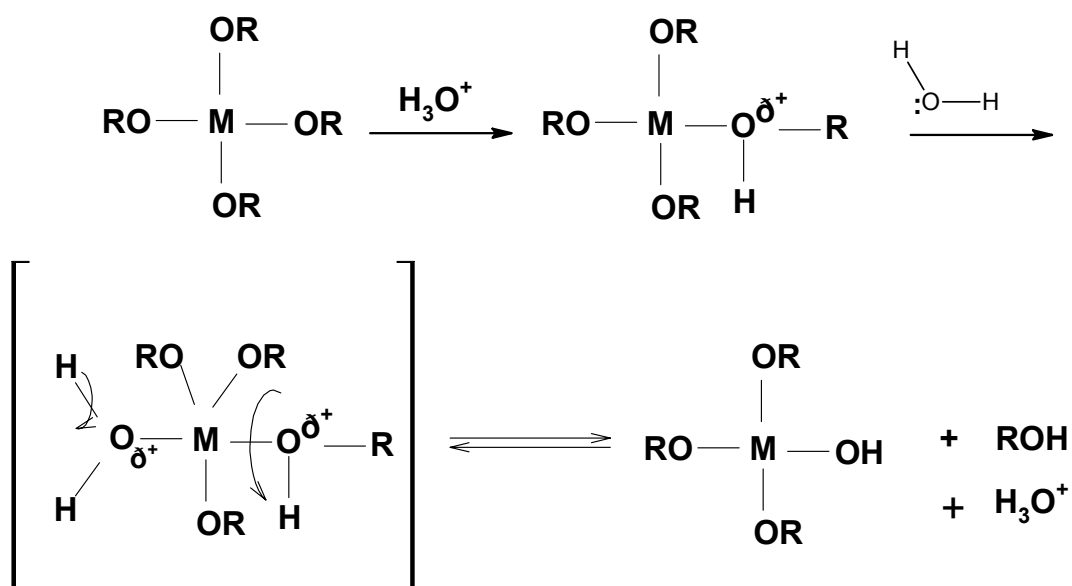
**Hidrólisis**



**Condensación:**

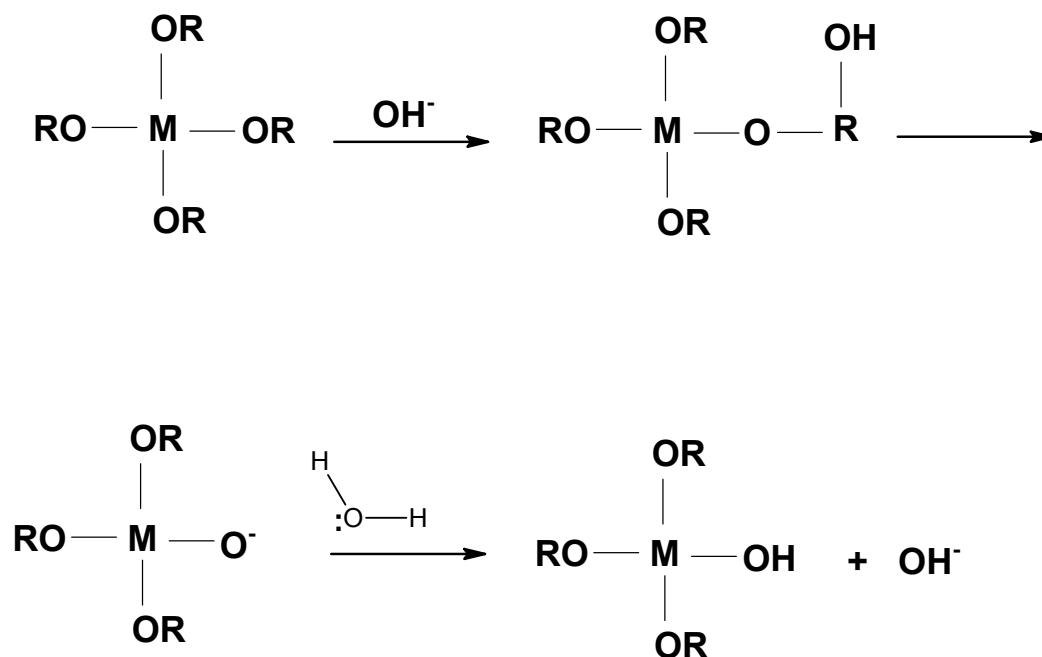


**Esquema 1.** Reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel.



**Esquema 2.** Reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica ( $S_n$ ).

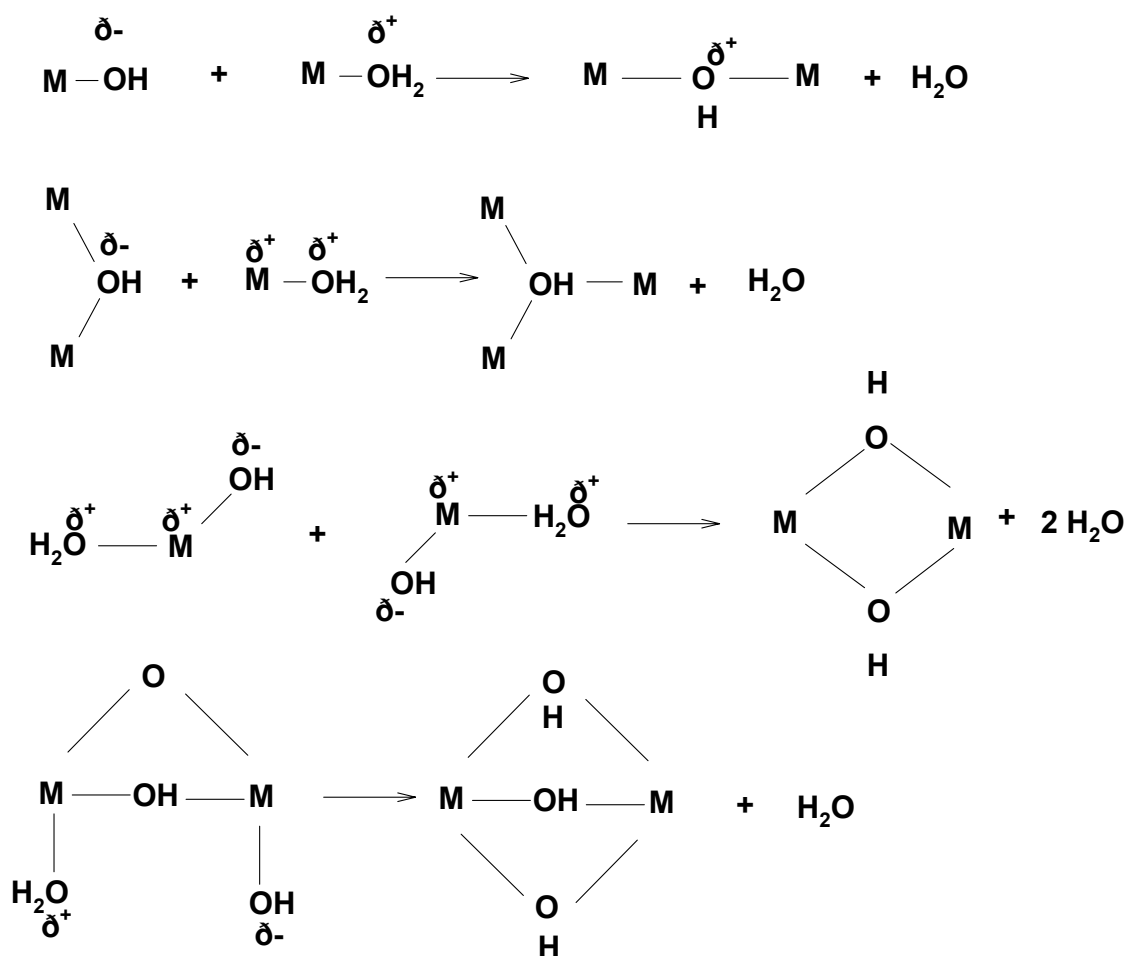
Cuando el número de coordinación no satisface, la reacción de hidrólisis puede efectuarse por adición nucleofílica ( $A_n$ ), Esquema 3.



**Esquema 3.** Reacción de hidrólisis por adición nucleofílica ( $A_n$ ).

Los mecanismos anteriores requieren que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3, como por ejemplo, en el caso de la titanía. La generación de un enlace adicional involucra a un sólo par de electrones del oxígeno y el enlace que se forma puede ser equivalente a los otros dos enlaces.

Durante la etapa de condensación se forman un gran número de grupos hidroxilo. Estos grupos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos  $\text{OH}^{86-88}$ , Esquema 4.



Esquema 4. Etapa de condensación del método sol-gel.

La segunda etapa en la síntesis del método sol-gel se define como **ETAPA DE POSTGELACIÓN**. Los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen a la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales. Cuando el líquido de los sólidos es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica se obtiene un xerogel. La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares,

las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-líquido. La enorme área interfacial del gel (300-1000 m<sup>2</sup>/g) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 Mpa<sup>79</sup>. La eliminación del solvente bajo condiciones de secado supercríticas (243 °C y 63 atm para eliminar el etanol), tiene como resultado la eliminación de la interfase líquido-vapor y la preservación de la microestructura del gel (aerogel).

#### **2.5.4.2 Efecto de los parámetros de síntesis del TiO<sub>2</sub> sol-gel.**

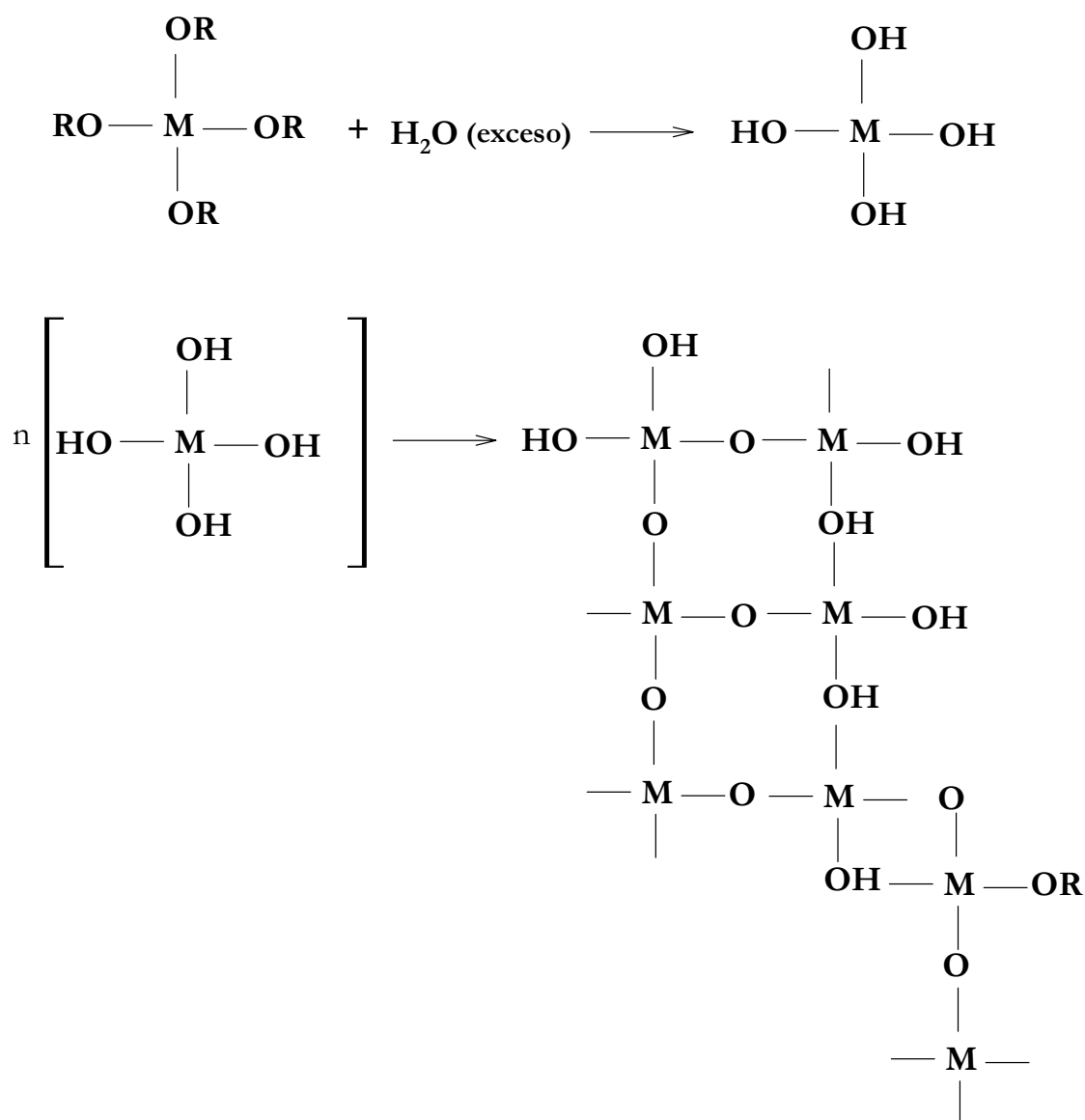
Dentro el método sol-gel es importante el considerar y entender los efectos de las condiciones a las cuales se obtienen los productos, es decir, es necesario tener en cuenta la relación alcóxido/agua, el pH de reacción, la influencia del solvente, el tiempo de gelación, la temperatura de reacción, el efecto de los diferentes grupos alquilo y el tipo de precursor utilizado. A continuación, se analizan como influyen algunos de estos parámetros en las propiedades de TiO<sub>2</sub>

##### **Efecto de la relación [H<sub>2</sub>O/M(OR)<sub>n</sub>]**

En el caso de una reacción con una cantidad subestequiométrica de agua, la hidrólisis del alcóxido no se completa y en consecuencia se obtienen oligómeros lineales, en lugar de ramificados. Cuando la relación [H<sub>2</sub>O/M(OR)<sub>n</sub>] es mayor de la requerida por la estequiometría se observa que la hidrólisis se completa totalmente, aunque, se observa que a mayor grado de hidrólisis se obtienen productos poliméricos altamente ramificados, como se ejemplifica en el esquema 5. Cuando la relación [H<sub>2</sub>O/M(OR)<sub>n</sub>] se incrementa, el tiempo para la formación del gel también aumenta.

Wang y Ying<sup>89</sup> reportaron sus investigaciones referidas a la relación molar [H<sub>2</sub>O/M(OR)<sub>n</sub>] sobre las propiedades físicas de la titanía. Se encontró que el aumento en la relación molar [H<sub>2</sub>O/M(OR)<sub>n</sub>] conduce a la disminución del tamaño de cristalito. Se obtuvieron nanocristales de anatasa con tamaño de 20 nm cuando se calcinaron geles de

titanía sintetizada con una relación molar  $[H_2O/M(OR)_n]$  de 165. La relación molar  $[H_2O/M(OR)_n]$  determina las características químicas y estructurales de los geles hidrolizados. En un medio de reacción, relaciones molares grandes de  $[H_2O/M(OR)_n]$  aseguran más una completa hidrólisis de alcóxidos, favoreciendo la polimerización contra el crecimiento de partícula.



**Esquema 5.** Relación  $H_2O$ /alcóxido en exceso durante el proceso sol-gel.

### ***Efecto del pH.***

La síntesis de materiales por el método sol-gel puede realizarse a condiciones ácidas (pH de 1 a 6), a condiciones básicas (pH de 8 a 11) o condiciones neutras (pH de 7). Para ello pueden utilizarse diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales en condiciones ácidas pueden utilizarse ácidos fuertes como el HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF. Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, como ejemplo de éstos son el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fórmico o el amoníaco.

Boonstra y Benars informan que en condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápidamente y que el tiempo para la formación del gel se incrementa substancialmente<sup>90</sup>. Adrianov<sup>91</sup> propone que la relación de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica SN<sub>2</sub>.

El pH es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado. A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm, incrementando su tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante suele ser mesoporoso o macroporoso. Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 el tamaño de las partículas en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm, por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos. Bajo condiciones altamente ácidas existe un promedio de microporos (< 2 nm).

Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, se observó cuando se incrementa el valor del pH. La disminución del área superficial ocurre a un pH de aproximadamente 8.5. Así mismo, se ha observado que los mesoporos (2 a 50 nm) y los macroporos (> 50 nm) aumentan a expensas de los microporos (< 2.0 nm) cuando se tiene un incremento en el valor del pH.

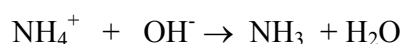
Recientemente, Matsumoto et al.<sup>92</sup> encontraron un método diferente para controlar el tamaño de partícula del óxido de titanio al cambiar el catalizador de hidrólisis en el proceso sol-gel. Ellos encontraron que catalizadores de sales como carbonato de amonio o acetato de amonio aceleran las reacciones en el proceso sol-gel más efectivamente que los catalizadores convencionales (HCl, HNO<sub>3</sub> o CH<sub>3</sub>COOH) o catalizadores básicos (NH<sub>4</sub>OH).

En química orgánica un catalizador básico acelera la desprotonación mientras que un catalizador ácido acelera la deshidroxilación. Es de suponerse que un catalizador ácido-base acelere la policondensación global.

Si una base fuerte y un ácido fuerte se mezclan, se neutralizan y como resultado se obtiene una sal que no actúa como catalizador. Sin embargo la sal obtenida de la neutralización de un ácido débil con una base débil se puede esperar que actúe como un catalizador ácido-base. El anión actúa como una base mientras que el catión actúa como un ácido. Por ejemplo el acetato de amonio se descompone en un ión amonio y un ión acetato en solución:



El ión amonio reacciona con un ión hidroxilo para formar amoníaco y agua:



Que es la reacción reversible de una base. La reacción procede debido a que el amoníaco es una base débil mientras que el ión amonio actúa como un catalizador ácido. El acetato reacciona con un protón para formar ácido acético:



Que es la reacción reversible de una disociación ácida. Esta última reacción procede debido a que el ácido acético es un ácido débil mientras que un acetato actúa como un catalizador ácido.



Para obtener ellos un gel monolítico mediante el proceso sol-gel tuvieron necesariamente que restringir el crecimiento de la ramificación del óxido metálico. Para ramificar sin polimerización es necesario que se disminuya la hidrólisis para así disminuir el número de grupos hidroxilo, que son sitios reactivos para la policondensación. En el caso de un alcóxido de titanio la policondensación por naturaleza es más lenta. La velocidad de policondensación disminuye de acuerdo al número de grupos hidroxilo. Ellos encontraron un catalizador (sales de carbonato de amonio y acetato de amonio) que puede sintetizar un gel monolítico de óxido de titanio.

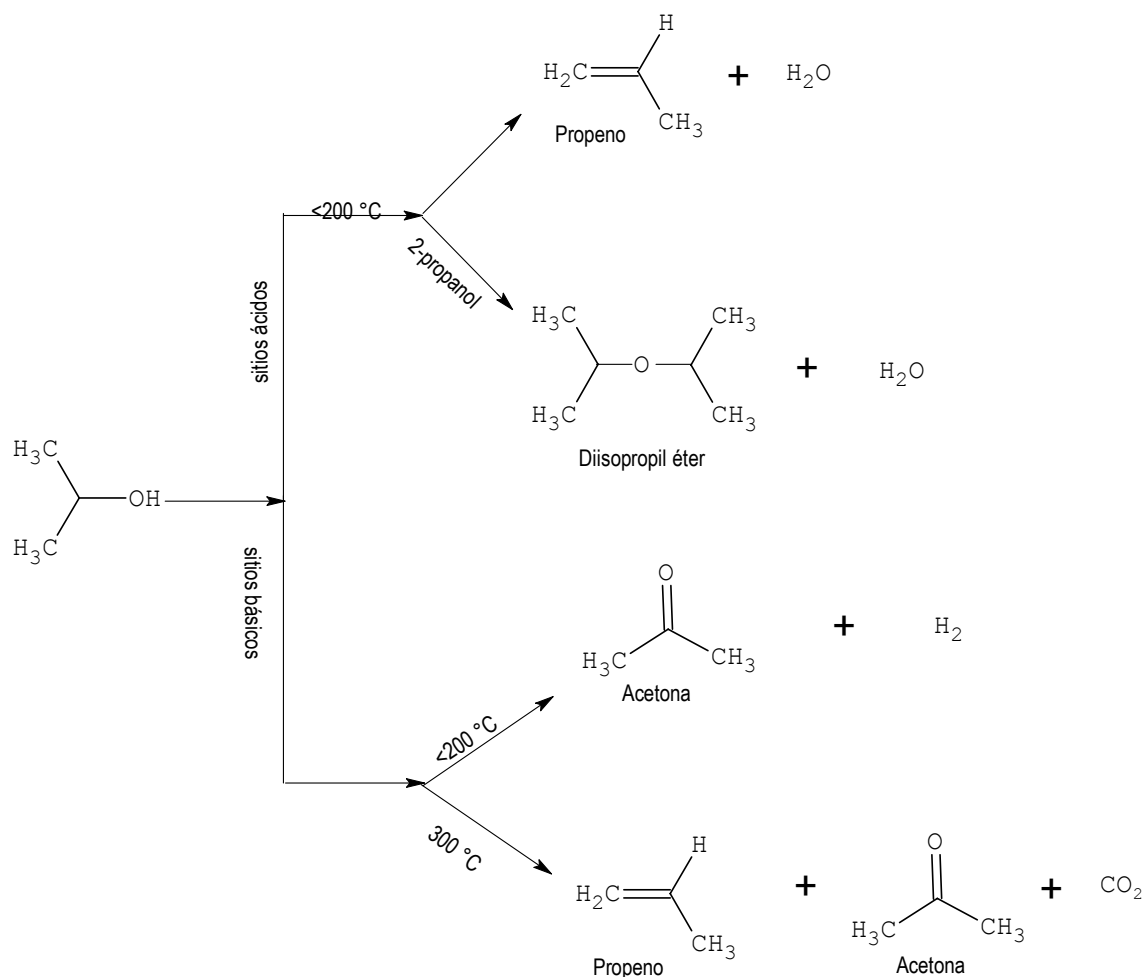
### ***Efecto de introducir otras especies.***

Las propiedades de la titanía puede ser modificada cuando ésta es mezclada con otros óxidos; cuando ésta se mezcla con sílice, a altas concentraciones de titanía esta se segrega y cuando la concentración de titanía es baja ésta se dispersa produciendo áreas superficiales grandes. Cuando la titanía es dopada con MgO, los iones Mg sustituyen a los iones titanio, creando defectos que cambian sus propiedades catalíticas<sup>93</sup>. Cuando el dopaje se hace con óxido de platino la fase estabilizada de la titanía es el rutilo<sup>94</sup>. Si la titanía se mezcla con óxido de cobre<sup>95</sup> puede formar una solución sólida con la estructura de anatasa y broquita. También se han estudiado soluciones de titanía con elementos alcalinos y alcalinotérreos. Se encontró que el litio forma una solución sólida de anatasa, broquita y rutilo mientras que el calcio solo forma soluciones sólidas en anatasa y broquita<sup>96</sup>. El MgO es utilizado como soporte catalítico que estabiliza a los metales de transición y evita su sinterización y su evaporación utilizados en la hidrogenación de CO<sup>97</sup>.

## ***2. 6 Reacción de descomposición del 2-propanol.***

La reacción de descomposición de 2-propanol frecuentemente se usa como una reacción prueba en los laboratorios para determinar propiedades ácido-base de catalizadores<sup>98-102</sup>. Esta reportado que esta reacción sucede por dos reacciones paralelas (esquema 6): (1) La deshidratación llevada a cabo en sitios ácidos que conduce a la formación de olefinas y éter, en particular a propeno y diisopropileter (DIPE) y (2) La

deshidrogenación que conduce a la formación de acetona llevada a cabo en sitios básicos o sitios ácido-base o en sitios activos con propiedades redox o básicas. Sin embargo, el papel de los sitios ácidos y básicos en la formación de propeno, diisopropiléter y acetona no está bien establecido<sup>103, 104</sup>. Recientes reportes indican que la deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol no están determinadas solo por las propiedades básicas o ácidas de la superficie si no también se ven fuertemente afectadas por las condiciones de reacción que se utilizan, como la temperatura de reacción, la presión parcial del 2-propanol, la naturaleza oxidante del gas de arrastre y el catalizador<sup>105, 106</sup>.



**Esquema 6.** Descomposición de 2-propanol en catalizadores ácidos y básicos.

La descomposición del 2-propanol se ha llevado a cabo en varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base como MgO, CaO, SrO que son conocidos como óxidos básicos<sup>107</sup> o ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> que tienen propiedades ácidas<sup>108-110</sup>. Los resultados indican que la selectividad en estas reacciones dependen de la fuerza y la distribución de los sitios ácidos y/o básicos. En particular la formación de propeno y DIPE dependen de la acidez presente en el catalizador.

Si la reacción de descomposición del isopropanol se realiza a altas temperaturas (300-600 °C) empleando catalizadores con propiedades básicas o redox se puede tener lugar a una ruptura del enlace C-C para formar alcanos, CO y CO<sub>2</sub> (esquema 6). Por ejemplo, Chen et al.<sup>102</sup> analizó las propiedades catalíticas de varios materiales con propiedades tanto básicas como redox, sus resultados indican que los productos formados durante el análisis fueron propeno acetona y CO<sub>2</sub> cuando la reacción de descomposición del 2-propanol se realizó a una temperatura de 300 °C.

Los resultados de Parida et al.<sup>111</sup> indican que cuando la titanía se impregna con iones fosfato la acidez de la superficie aumenta considerablemente. Sin embargo, los sitios ácido-base de la superficie y la presencia de sitios Bronsted y Lewis varían con la variación del método de preparación. En titanía fosfatada la descomposición del 2-propanol produce propeno y acetona como productos mayoritarios mientras que el producto formado en menor cantidad es el diisopropil éter. En titanía pura la selectividad a acetona es más grande que la selectividad hacia propeno. Sin embargo, al aumentar el contenido de iones fosfato en la titanía, la selectividad hacia la formación del propeno acrecienta. Con el incremento en la formación de propeno, la selectividad hacia acetona disminuye drásticamente. Esto puede deberse quizás al envenenamiento de los sitios básicos por las moléculas de agua formadas durante el proceso de deshidratación. La selectividad hacia hidrocarburos en la reacción de 2-propanol fue mejor en muestras preparadas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Sin embargo, muestras preparadas con (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> exhiben un apreciable número de sitios básicos. En el caso de la titanía pura, la formación de acetona comienza a los 180 °C mientras que la titanía con un 2.5 por ciento de fosfatos la misma reacción empieza a los

120 °C. Esta diferencia entre las temperaturas de reacción indica que los fosfatos juegan el mismo papel que en el proceso de deshidrogenación.

La alúmina es el catalizador que se ha estudiado por muchos años en la deshidratación de alcoholes<sup>112, 113</sup> y a pesar de muchos años de estudio, el mecanismo de la formación de productos como la olefina y el éter no es claro todavía. Recientemente, en un estudio realizado por Narayanan et al.<sup>114</sup> concluyeron que la deshidratación de alcoholes en superficies de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar éteres y olefinas (para obtener alcoholes de tamaño grandes) toma lugar por difusión superficial a una pequeña concentración de sitios activos en la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cuando variaron la concentración de sitios activos, en catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la deshidratación de alcoholes condujo a la formación de éteres, olefinas y aldehídos pero también se observaron productos de deshidrogenación<sup>115</sup>.

Durante la deshidratación de un alcohol, pueden acontecer una deshidratación intramolecular y/o una deshidratación intermolecular. Las rutas de estos caminos dependen de las condiciones de reacción y del catalizador que se utilice<sup>116</sup>. Este reportado que la deshidratación intermolecular entre dos moléculas de alcohol para formar un éter, utilizando como catalizador a la alúmina, tiene una energía de activación más baja que la deshidratación intramolecular para producir alquenos. Por consiguiente, a bajas temperaturas, el éter bimolecular que es termodinámicamente menos favorable puede ser cinéticamente el producto más favorecido. En los años 60s varios grupos de investigación estudiaron el mecanismo para la formación del éter durante la deshidratación de alcoholes en alúmina. Knozinger<sup>117, 118</sup> estudió la deshidratación de alcoholes alifáticos y encontró que la formación del éter durante la deshidratación de alcoholes ocurre por un mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Estos autores reportaron que los éteres no se pueden formar a partir de un alcohol secundario(excepto para el isopropanol) debido a que los éteres alifáticos ramificados no son termodinámicamente favorecidos. En contraste a Knozinger, De Boer et al.<sup>116</sup> encontraron que la formación de éter ocurre mediante una reacción Riedel-Eley y un mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Pillai et al.<sup>119, 120</sup> estudiaron la deshidratación de metanol, 2-propanol, 1-propanol y una mezcla de metanol y 2-butanol.

Concluyeron que el éter se forma por un mecanismo vía Langmiur-Hinshelwood. Durante el estudio realizado por Pines y Haag<sup>121</sup>, no se observó la formación del éter debido probablemente a que ellos usaron una temperatura de reacción alta (350 °C). Varios investigadores han estado de acuerdo que la formación de éter a partir de un alcohol secundario y en particular el 2-butanol, es muy difícil. Knozinger et al<sup>117</sup> reportaron que los productos de la deshidratación del 2-butanol son alquenos y agua incluso a temperaturas más bajas que los 200 °C. Kannan y Pillar reportaron que el único éter formado como producto de la deshidratación de una mezcla de metanol y 2-butanol fue el metil 2-butil éter. Casi todos los mecanismos propuestos para la formación del éter se basan en los resultados obtenidos utilizando alcoholes primarios.

La velocidad de deshidratación de alcoholes en un catalizador, en particular disminuye en la secuencia terciaria, secundaria y primaria paralelamente con la estabilidad del carbocatión formado por la pérdida del grupo hidroxilo. La velocidad de deshidrogenación no solo depende de la naturaleza del catalizador si no también de la temperatura de reacción.

Aunque, es muy bien conocido que los sitios ácidos Bronsted son capaces de catalizar la deshidratación de alcoholes para producir a olefinas, sin embargo la formación de la olefina no es solo un resultado de la acidez Bronsted. Si no también, se ha demostrado que los alcoholes pueden disociarse y adsorberse sobre varios óxidos metálicos para formar intermediarios alcóxidos a partir de los cuales la deshidratación y/o deshidrogenación puede ocurrir<sup>122-124</sup>. Se ha demostrado que el camino que siguen los alcóxidos intermediarios formados depende de factores como la estructura y la naturaleza electrónica de los óxidos metálicos.

Desde que las legislaciones aparecieron alrededor del mundo sobre la limpieza del aire, se realizaron cambios fundamentales en la composición de la gasolina. Entre estos cambios esta el aumentar el contenido mínimo de compuestos oxigenados en la gasolina. Esto condujo al interés en alcoholes y éteres que se pueden usar como compuestos oxigenados e incrementar el número de octano en gasolina. Aunque los alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>

tienen un número de octano grande y son más baratos que los éteres, presentan la desventaja de tener una alta presión de vapor de mezclado Reid y son muy solubles en agua. Como resultado a partir de 1990 los compuestos oxigenados más usados han sido el metil ter-butil éter (MTBE) y el amil metil éter (TAME). Sin embargo, se puede considerar como una buena opción el uso del diisopropil éter (DIPE), aunque existe poco en la literatura sobre su uso. Esta información lo relaciona más a su comportamiento de mezclado y a su producción económica<sup>125, 126</sup>. El DIPE tiene un bajo número de octano pero una favorable presión de vapor de mezclado Reid.

En la tabla 1 se comparan las propiedades entre los éteres y los alcoholes. De esta tabla se puede observar que todos los éteres tienen propiedades similares, el DIPE tiene un número de octano más bajo pero una favorable presión de vapor Reid. También, la manejabilidad y desempeño de combustión del DIPE es el mismo que para los otros éteres. Lo que distingue al DIPE de los otros éteres es que este puede ser producido del isopropanol. En comparación con los éteres, los alcoholes tienen la desventaja de una alta solubilidad en agua y una alta presión de vapor de mezclado Reid, aunque estos son favorables en base a el número de octano y relativo contenido de oxígeno.

**Tabla 1.** Propiedades entre éteres y alcoholes.

Propiedad	DIPE	MTBE	ETBE	TAME	ETANOL	ETANOL
No. Octano (promedio)	105	109	110	105	114	120
Mezclado RVP (psi)	4	8	4	2	18	>60
Oxígeno(% masa)	16	18	16	16	35	50
Solubilidad en agua	baja	baja	baja	baja	alta	alta

La cromatografía de gases es la técnica utilizada para monitorear los productos volátiles de reacciones catalíticas. Esta utiliza un puerto de inyección en el cromatógrafo de gases, simplificando la investigación del proceso catalítico bajo ciertas condiciones. El uso de un inyector de puerto en un cromatógrafo para estudios cinéticos de catalizadores se ha

reportado desde hace más de tres décadas<sup>127</sup>. Incluso microreactores están unidos directamente a la entrada de la columna del cromatógrafo del gas<sup>128, 129</sup>.

El puerto de inyección de un CG mantiene un ambiente inerte (He o N<sub>2</sub>, aunque también el H<sub>2</sub> se usa como gas de arrastre) en reacciones heterogéneas catalizadas (sólido/gas) y así se puede tener un control apropiado sobre la temperatura y el tiempo de duración de la reacción. La línea es comúnmente un tubo de vidrio inerte que contiene el catalizador y sirve como reactor. Los productos que terminan en el puerto de inyección son cromatografiados inmediatamente siguiendo la reacción. Para realizar al mismo tiempo la reacción y el análisis en línea, es necesario contar con un equipo CG programable y con un auto inyector de muestra, para que se pueda realizar una rápida evaluación de un catalizador.

La operación de reacción se puede efectuar en régimen diferencial o integral. El régimen diferencial se establece cuando se considera que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor ya que la velocidad depende de la concentración promedio y no puntual. Estas condiciones se cumplen cuando las conversiones son pequeñas y poco profundas. El régimen integral, se establece cuando la velocidad de reacción es grande. Debido a que las velocidades dependen de la concentración, las velocidades en el flujo reactante cambian significativamente a su paso por el reactor. Es necesario utilizar la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo.

Las evaluaciones cinéticas se realizan en régimen diferencial principalmente por que:

- Se minimizan los efectos de transporte de materia y energía.
- Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, lo que nos permite conocer fácilmente la velocidad de reacción.

La actividad catalítica de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura), referidas a algún

parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.) se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

En sistemas gaseosos la rapidez de reacción se mide de la siguiente forma:

$$(-r_A) = (1/m) F_{AO} X_A \quad (3)$$

Donde:

$m$  es la masas del catalizador

$F_{AO}$  flujo molar entrante de reactivo

$(-r_A)$  rapidez específica de la reacción (mol./g.s)

$X_A$  es el grado de conversión que se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas es decir para un cierto compuesto A se tendrá:

$$X_A = (N_{AO} - N_A) / N_{AO} \quad (4)$$

donde:

$N_{AO}$ ,  $N_A$  es el número de moles de A a la entrada y salida del reactor respectivamente.

En un sistema de microreacción continuo a presión constante y cercana a la atmosférica, el flujo molar del reactivo por unidad de masa del catalizador se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la siguiente manera:

$$F_A = 1/m (P_s V_o Y_A) / RT_a \quad (5)$$

donde:

$V_{AO} = V_o Y_A$ , flujo volumétrico del reactivo limitante (l/s)

$P_s$  = Presión interna del sistema (1 atm)

$T_a$  = Temperatura ambiente



$R =$  constante de los gases ideales (0.08205 l-atm/K-mol)

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (x) esta dado por la relación de moles de producto obtenido ( $N_x$ ) entre el número de moles del reactivo limitante transformados. Así la selectividad hacia un cierto producto x con respecto a un reactivo A ( $S_x/A$ ), esta definido por:

$$S_x/A = (N_x)/(N_{Ao} - N_A) \quad (6)$$

## 2.7 Fotocatálisis.

### 2.7.1 Introducción.

La fotocatálisis es la combinación de la fotoquímica y la catálisis e implica que la luz y un catalizador son necesarios para inducir o acelerar una transformación química. En los años 80's la IUPAC definió a la fotocatálisis como "la reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por un catalizador o por un sustrato" <sup>130, 131</sup>. Si la catálisis es la acción de un catalizador y el catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de la energía Standard de Gibbs en la reacción global, entonces la fotocatálisis se puede definir como "*La aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador*" <sup>132</sup>. El catalizador en su estado normal o en su estado excitado interacciona con el sustrato y/o con un producto primario dependiendo del mecanismo de fotorreacción. Serpone<sup>133</sup> ha subdividido a la fotocatálisis en dos principales clases: i) Catálisis fotogenerada (figura 3 a) y ii) Fotolisis catalizada (figura 3b).

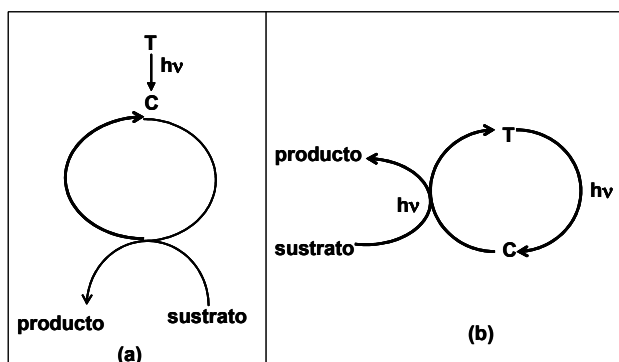
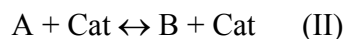


Figura 3. Esquema de un ejemplo de  
 (a) catálisis fotogenerada y (b) fotolisis

En la catálisis fotogenerada los estados del catalizador y del sustrato son involucrados en la etapa catalítica termodinámicamente espontánea. En contraste en la fotolisis catalizada el catalizador T o el sustrato o ambos estén en un estado excitado durante la etapa catalítica (nota: T es el catalizador y C es la entidad catalítica).

## 2. 7.2 Descripción de la fotocatalisis.

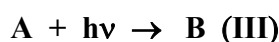
Para una reacción química descrita por la reacción I existe un correspondiente proceso catalítico descrito por la reacción II



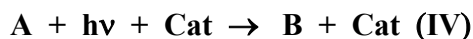
La descripción más simple de un proceso catalítico es que la catálisis ocurre cuando se adiciona un catalizador y cambia la velocidad establecida en el estado de equilibrio de la reacción II, en comparación con el estado de equilibrio de la reacción I. Después de la reacción, el catalizador se puede separar en el mismo estado original y en la misma cantidad que antes de la reacción. Esta descripción no requiere de conocimientos previos

del mecanismo y de un proceso catalítico en particular. Una descripción más compleja y precisa de la catálisis es cuando el catalizador está íntimamente involucrado en las etapas químicas. El camino de la reacción en el proceso catalítico de la reacción (II), puede ser diferente de la reacción (I). Después de que se completa el ciclo de la reacción formándose el producto, el catalizador se regenera a su estado original. Aunque esto no es necesario para conocer el mecanismo de reacción en el proceso si no para conocer la existencia de interacciones entre reactivos y catalizador (ejemplo adsorción en catálisis heterogénea) entre reactivos y catalizador. Esta generalidad es válida para catálisis ácido-base, catálisis redox y biocatálisis (así como para otras). La velocidad de reacción se incrementa si la energía de activación total en el proceso catalítico (reacción II) es más baja que la energía correspondiente en la reacción (I). En reacciones térmicas, los cambios en la configuración electrónica del sistema ocurren siguiendo la reagrupación de fragmentos sin transiciones a estados electrónicos excitados.

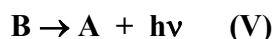
La transformación química o fotoquímica ocurre cuando una reacción química es inducida por la absorción de fotones por algún reactivo A (reacción III).



El correspondiente proceso fotocatalizado es:



Al contrario de la reacción térmica (I), la fotorreacción ocurre a través de un estado electrónico excitado de los reactivos seguidos por la reagrupación de varios fragmentos. Comúnmente, la reacción fotoquímica es reversible. Si la luz es tomada como un quasireactivo en la reacción 3, la reacción de regreso es de la siguiente manera:

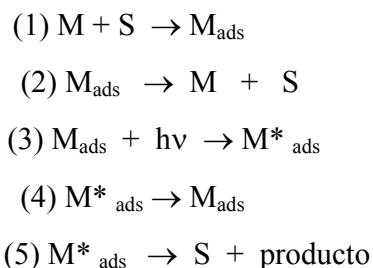


Donde  $hv$  son los fotones de energía iguales a los usados en la reacción (III). Como la reacción reversible es muy improbable, el proceso  $B \rightarrow A$  puede proceder por un camino diferente.

Es notable considerar dos aproximaciones diferentes para la fotocatalisis. La primera aproximación comprende la secuencia (I)→(II)→(IV) que va desde la química (I) pasa por la catálisis (II) y llega hasta la Fotocatálisis (IV). La segunda aproximación sigue la secuencia (I)→(III)→(IV) (química-fotoquímica y Fotocatálisis). Usando la aproximación I, II y IV podemos considerar a la fotocatalisis como la catálisis de una reacción térmica (reacción I) por un estado excitado del catalizador producido como resultado de la absorción de luz por el catalizador. El papel de la luz es formar los estados activos del catalizador o para producir más sitios activos en su superficie durante la fotooxidación. Un ejemplo de tal proceso es el intercambio isotópico fotoinducido del oxígeno e hidrógeno en superficies generando huecos en óxidos metálicos semiconductores y dieléctricos. La oxidación de compuestos orgánicos sobre partículas de TiO<sub>2</sub> es otro ejemplo de absorción de fotones por TiO<sub>2</sub> generando los estados activos del fotocatalizador, en este caso el dióxido de titanio.

**2.7.2. 1 Fotorreacción catalizada.** Si examinamos un simple proceso fotoquímico resumido por el mecanismo I que toma lugar en una superficie inactiva de un fotocatalizador cuando la luz es absorbida por un sustrato adsorbente.

Mecanismo I

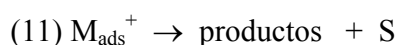
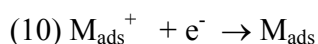
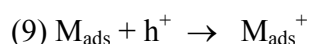
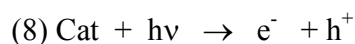
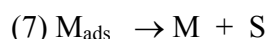


El estado (1) describe la adsorción de un reactivo M en el sitio de la superficie S del catalizador mientras el estado (2) refleja la desorción de una molécula adsorbida M<sub>ads</sub>. El estado (3) es la fotoexcitación de la molécula adsorbida para formar algún estado excitado apropiado M\*<sub>ads</sub> seguido por el espontáneo decaimiento de excitación (estado (4))

y la reacción química (estado (5)) para regenerar el estado original de la superficie del catalizador.

**2.7.2.2 Catálisis fotogeneradas.** Es la reacción que ocurre en una superficie fotoquímicamente activa, cuando la luz es absorbida por el catalizador y conduce a la formación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) superficiales como se describe en el mecanismo II:

Mecanismo II:

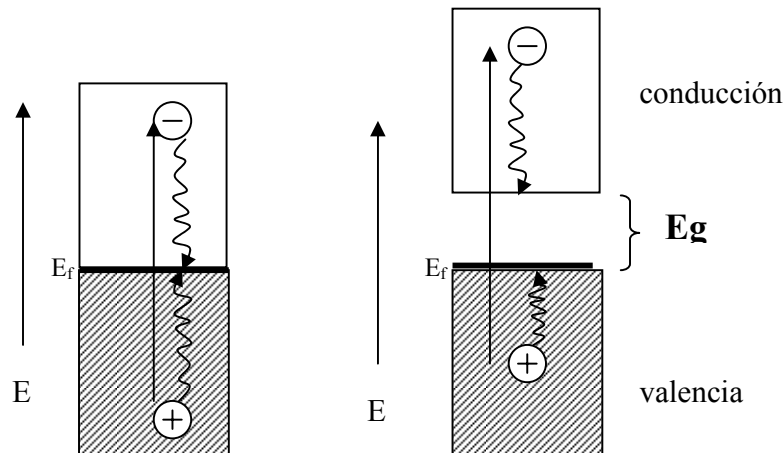


Los estados (6) y (7) son idénticos a los estados (1) y (2) del mecanismo I y ambos procesos conducen al establecimiento de un equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir. El estado (8) refleja la fotoexcitación del catalizador produciendo electrones y huecos. El estado (9) describe que los huecos son atrapados por la molécula adsorbida para formar un radical reactivo, de quien el decaimiento ocurre a través de la recombinación con un electrón como se describe en la etapa (10). La etapa (11) es la reacción química que lleva al producto y regenera el estado original de la superficie del catalizador, S.

### 2.7.3 Semiconductores.

El rasgo característico de un metal es una banda ampliamente extendida cortada por el nivel de Fermi, como se ilustra en la figura 4. Si el metal es iluminado, la luz es absorbida con transferencia de electrones a niveles excitados de alta energía. Como consecuencia, un continuo grupo de niveles vacantes formados sobre  $E_f$  (nivel de Fermi)

están ocupados durante la iluminación y un grupo equivalente de niveles vacantes cerca de  $E_f$  (nivel de Fermi) genera el tiempo de vida media de los electrones y huecos excitados debida a la densidad de estados continuos.



**Figura 4.** Representación esquemática de la interacción de la luz con metales y semiconductores

Un semiconductor se caracteriza por la separación de dos bandas de energía: una banda de valencia de baja energía completamente llena con el nivel de Fermi al tope y una banda de conducción de alta energía completamente vacía. La excitación por luz del semiconductor promueve los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La existencia de la banda prohibida,  $E_g$  (energía entre el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia) en semiconductores y aisladores impide la desactivación rápida de los de los pares excitados electrón-hueco, que pueden desaparecer solo por recombinación.

#### 2.7. 4 Cinética fotocatalítica.

Se ha reportado que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas siguen una cinética de velocidad de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood<sup>134</sup> la cual tiene la siguiente forma:

$$r = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_2 C} \quad (7)$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción por gramo de catalizador,  $k_1$  es la constante de velocidad aparente,  $k_2$  es la constante de adsorción aparente y  $C$  es la concentración del reactivo.

La ecuación de velocidad (1) para un reactor batch tiene la siguiente forma:

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{mAk_1C}{1 + k_2C} \quad (8)$$

donde  $V$  es el volumen de la solución,  $m$  es la masa del catalizador y  $A$  son los sitios activos por gramo de catalizador.

Integrando la ecuación (2) desde un tiempo inicial hasta un tiempo  $t$  y desde la concentración inicial  $C_0$  hasta la concentración al tiempo  $t$  ( $C$ ) y reorganizando la ecuación se tiene:

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C}}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{mAk_1k_2t}{V(C_0 - C)} \quad (9)$$

Esta ecuación es de primer orden de la forma  $y=a+bx$  por lo que al graficar  $\ln(C_0/C)/(C_0-C)$  vs  $t/(C_0-C)$  se calcula la  $k_2$  el cual es el valor negativo de la ordenada al origen y la  $k_1$  se determina a partir de la pendiente.

Por otro lado, el tiempo requerido para la disminución de  $C_0$  a  $C_0/2$ , puede ser definido como el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\left( \frac{0.693}{k_1 k_2} + \frac{C_0}{2k_1} \right)}{\frac{mA}{V}} \quad (10)$$

### 2.7.5 Aplicaciones de la fotocatalisis.

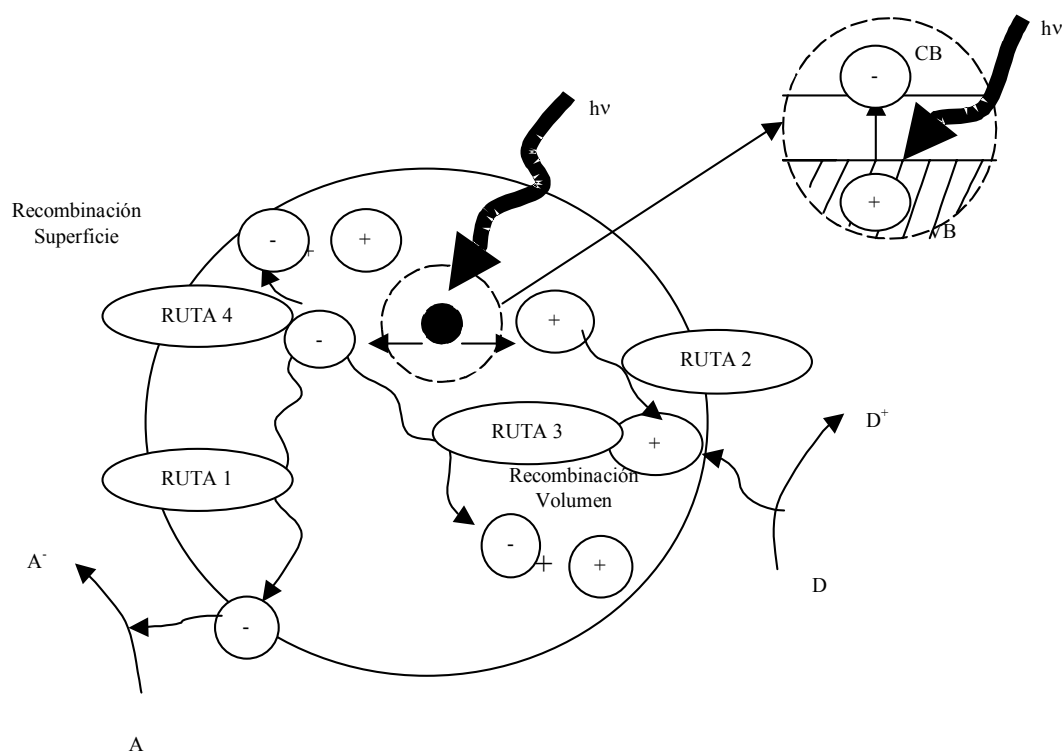
La eliminación de compuestos químicos tóxicos de aguas residuales es actualmente uno de los asuntos más importantes en el control de la contaminación. Estos contaminantes tienen su origen desde aplicaciones industriales (refinación del petróleo, procesos textiles, etc.) así como de la vida cotidiana (pesticidas, detergentes, fertilizantes, etc.) varios de estos compuestos son resistentes a métodos químicos convencionales y tratamientos biológicos. Lo cual conlleva al interés de buscar medios más eficientes para remover estos compuestos contaminantes.

Reportes recientes indican que el uso de materiales semiconductores en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos es una alternativa de los métodos convencionales para eliminar compuestos contaminantes orgánicos de agua y aire<sup>133-135</sup>. La iluminación de partículas semiconductoras con energía de luz mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor ( $h\nu > E_g$ ) produce estados de excitación de alta energía de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) que pueden migrar a la superficie de la partícula e iniciar un amplio rango de reacciones químicas redox, que pueden conducir a la completa minerización de los contaminantes orgánicos, (figura 5). Este método fotocatalítico presenta la ventaja de que el semiconductor permanece como un sólido después de la reacción y este se puede separar del medio de reacción, en el procesos fotocatalítico las condiciones de operación son moderadas ya que el proceso puede ser impulsado por luz solar, reduciendo así significativamente el poder eléctrico requerido y por consiguiente los costos de operación<sup>136, 137</sup>.

Entre los diferentes materiales semiconductores (óxidos, sulfitos, etc.), el semiconductor  $TiO_2$  (anatasa) es el fotocatalizador ideal debido a su estabilidad química, no toxicidad, alta reactividad fotocatalítica en la eliminación de contaminantes en agua y aire, resistencia a la fotocorrosión, presenta inmunidad ante los agentes biológicos y bajo costo. El semiconductor  $TiO_2$  como fotocatalizador tiene el potencial para oxidar una amplia cantidad de compuestos orgánicos, entre ellos: los compuestos orgánicos clorados,



fenoles, cresoles, alcoholes, surfactantes, pesticidas y colorantes han sido exitosamente degradados a compuestos inofensivos como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por irradiación con luz UV.



**Figura 5.** Esquema de fotoexcitación de un semiconductor. Ruta 1 el electrón emigra a la superficie del semiconductor y reduce una molécula aceptora de electrones. Ruta 2 un hueco puede migrar a la superficie para oxidar una especie donadora de electrones. Ruta 3 también puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en el volumen del semiconductor. Ruta 4 también puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en la superficie del semiconductor con liberación de calor.

... procesos fotocatalíticos, para el desarrollo y diseño de fotocatalizadores altamente reactivos, especialmente desde que éstos sistemas son aplicados en concentraciones diluidas de reactivos tóxicos en la atmósfera y agua. Es necesario también, que la reacción esté bien definida para identificar y clarificar las características químicas de los electrones y huecos fotoformados, para averiguar las especies intermediarias de reacción y su dinámica, y para

esclarecer el mecanismo de reacción a nivel molecular, que en su momento puede detallar los sitios activos fotogenerados y la estructura local<sup>138-143</sup>.

Como ya se mencionó con anterioridad la Fotocatálisis heterogénea aparece como una técnica para la purificación y remediación del aire y del agua<sup>144</sup>.  $\text{TiO}_2$  es uno de los fotocatalizadores heterogéneos más ampliamente estudiado<sup>145</sup>. Desafortunadamente, la fotoactividad catalítica de la titanía pura no es bastante grande para propósitos industriales<sup>146</sup>, para mejorar la eficiencia fotocatalítica en titanía se han reportado varios métodos. Entre éstos está el incrementar el área del  $\text{TiO}_2$ , generar defectos para promover la separación de cargas y la modificación de  $\text{TiO}_2$  con metales, con otros semiconductores o con otras especies<sup>147-151</sup>.

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  se vio mejorada notablemente cuando se adicionaron pequeñas cantidades de metales nobles como Pt. Este mejoramiento se atribuyó a que los electrones generados por irradiación UV del semiconductor  $\text{TiO}_2$  rápidamente se transfieren a las partículas de Pt soportadas en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . De esta manera, las partículas de platino realizan eficazmente la separación de cargas entre electrones y huecos, obteniéndose una mejor función fotocatalítica. Recientes investigaciones espectroscópicas indican claramente el importante papel de las partículas de platino en la dinámica de las cargas fotoformadas<sup>152-155</sup>.

Estudios realizados en polvos de  $\text{TiO}_2$  sumamente pequeños así como en varios óxidos binarios<sup>156, 157</sup>, indican que nanopartículas de semiconductor  $\text{TiO}_2$  menores a 10 nm muestran un mejoramiento en la actividad fotocatalítica, atribuyéndose a un efecto del tamaño cuántico<sup>153-155, 158</sup>. Este fenómeno se debe a la modificación electrónica del fotocatalizador así como a la existencia cercana del par electrón-hueco formado y su eficiente contribución para la reacción, da como resultado una actividad mucho mejor en esos polvos de  $\text{TiO}_2$ . Especies de óxido de titanio altamente dispersas dentro de las cavidades de la estructura de zeolitas son de gran interés debido a estructura única y a sus propiedades fotocatalíticas significativamente más eficientes que los polvos de  $\text{TiO}_2$ <sup>158</sup>.

Estudios<sup>158</sup> de ESR en fotocatalizadores de platino-titanía demuestran un crecimiento de la señal ESR atribuida a  $Ti^{3+}$ , esta especie fue generada cuando el Pt se soportó  $TiO_2$ . Se encontró que bajo irradiación de luz UV la intensidad de la señal de  $Ti^{3+}$  incrementa linealmente con el tiempo de irradiación de luz UV, mientras por otro lado, se observaron pocos cambios en la intensidad de la señal cuando el Pt es soportado en  $TiO_2$ . Estos resultados indican que los electrones fotogenerados en fotocatalizadores de Pt/ $TiO_2$  rápidamente son transferidos desde el  $TiO_2$  a las partículas de platino, así que pocas especies  $Ti^{3+}$  se pueden observar. Los electrones atrapados en las partículas de platino están más libres y reducen los protones para formar hidrogeno atómico ( $H^+ + e^- \rightarrow H$ ).

A partir de estos hallazgos, se han propuesto los siguientes mecanismos que están detrás de las reacciones fotocatalíticas en los catalizadores de  $TiO_2$  y Pt/ $TiO_2$ :

(i) En el caso del fotocatalizador  $TiO_2$ , la irradiación de luz UV sobre el catalizador  $TiO_2$  genera pares electrón-hueco, que se pueden representar como electrones localizados ( $Ti^{3+}$ ) y huecos ( $O^-$  y/o radicales  $\bullet OH$ ). Algunos de estos pares electrón-hueco desaparecen por recombinación en el volumen de  $TiO_2$ , mientras otros electrones o huecos se difunden a la superficie del catalizador  $TiO_2$  para reaccionar con varios hidrocarburos que conducen las reacciones fotocatalíticas como hidrogenólisis y a la formación de compuestos orgánicos que contienen oxígeno<sup>155, 159-161</sup>.

(ii) En el caso del fotocatalizador Pt- $TiO_2$ , los electrones fotogenerados rápidamente se transfieren desde el  $TiO_2$  a las partículas de platino y los huecos permanecen en el  $TiO_2$ , dando lugar a la separación de cargas del par electrón-hueco fotoformados con buena eficiencia. Como resultado, la reducción por electrones fotoformados ocurre en las partículas de platino y la oxidación por los huecos formados en  $TiO_2$ , conduciendo a reacciones fotoelectroquímicas como hidrogenación y oxidación.

La presente tesis se dividió en tres partes. La primera parte es sobre la titanía modificada con iones sulfato, la segunda es sobre la estabilización de heteropoliácidos en la

titania y la tercera es sobre titania modificada con iones fosfato. En cada parte o capítulo se reporta cómo se prepararon los materiales; así como los resultados obtenidos durante su caracterización y los resultados obtenidos en la actividad catalítica y las conclusiones a las que llegamos. Posteriormente en otro capítulo se hace un análisis general de resultados y por último concluimos en una forma general.

### **III. OBJETIVOS.**

#### **Hipótesis.**

Debido a que el proceso sol-gel involucra soluciones coloidales, si utilizamos éste proceso para preparar óxido de titanio entonces, obtendremos nanomateriales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para utilizarlos como catalizadores y fotocatalizadores.

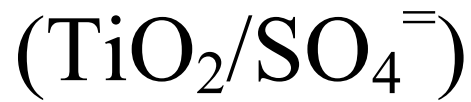
#### **Objetivos.**

1. Estudiar las condiciones óptimas de síntesis de  $\text{TiO}_2$  sol-gel y  $\text{TiO}_2$  sol-gel modificada con iones sulfato, fosfato y heteropoliácidos.
2. Obtener nanomateriales de óxido de titanio con tamaño de cristal menor a los 100 nanómetros y con propiedades ácidas para utilizarlos como catalizadores sólidos ácidos.
3. Lograr una alta densidad de sitios ácidos de Bronsted y Lewis en titanía sol gel modificada con las diferentes especies.
4. Estabilizar a la titanía en su fase cristalina de anatasa debido a que esta posee las mejores propiedades fisicoquímicas.
5. Obtener nanomateriales de titanía mesoporosos y de área grande.
6. Preparar nanomateriales de titanía sol-gel con heteropoliácidos, incorporando desde el inicio a la red de  $\text{TiO}_2$  a los heteropoliácidos: ácido tungstofosfórico y molibdofosfórico para mantener su estructura Keggin.

7. Probar los materiales en la reacción de descomposición del 2-propanol para determinar las propiedades catalíticas óptimas.
8. Obtener titania sol-gel con energía de banda prohibida variable entre 2.5 y 3.5 eV.
9. Determinar el comportamiento fotocatalítico de los materiales mediante la fotodescomposición de compuestos aromáticos. Utilizando compuestos orgánicos iguales a los que se encuentran contaminan las aguas de ríos y lagos mexicanos.
10. Determinar cual sistema es adecuado para utilizarlo como catalizador sólido ácido y cual como un fotocatalizador.

## IV.

# TITANIA SULFATADA.



## 4.1 INTRODUCCION.

Uno de los métodos para obtener óxidos metálicos sulfatados es la descomposición de los sulfatos metálicos durante su calcinación, obteniéndose así productos que manifiestan acidez fuerte. Por ejemplo, cuando al sulfato férrico se le hace un tratamiento térmico a 700 °C, el óxido férrico obtenido de la calcinación presenta una favorable actividad catalítica en la reacción de Friedel-Crafts entre el cloruro de bencilo y el tolueno<sup>162-164</sup>. Debido a la fuerte interacción que se presenta entre el óxido férrico formado y los iones sulfato retenidos en éste, que son éstos últimos los que dan la pauta para desarrollar la fuerte acidez<sup>165</sup>. Cuando el sulfato de zirconio se calcinó a 725 °C el producto obtenido también mostró una acidez muy fuerte<sup>166</sup>. Por otro lado se reportó que el sulfato de zirconio calcinado a 750 °C forma la fase tetragonal y la interacción entre este óxido y los iones sulfatos retenidos también son los responsables de la fuerte acidez<sup>167</sup>. También se halló que el sulfato de titanio calcinado a 625 °C muestra una acidez fuerte, ya que los sitios ácidos se forman por la interacción del producto de descomposición TiO<sub>2</sub> con los iones sulfatos retenidos. Sin embargo, a esta temperatura la descomposición del sulfato de titanio es incompleta<sup>167</sup>. Otra modo de obtener óxidos metálicos sulfatados se logra introduciendo los iones sulfatos utilizando como precursores de éstos al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. El método más manejado es el de impregnación, el cual consiste en tratar al óxido metálico con una solución del agente sulfatante y subsiguiente calcinación, generando de esta manera óxidos sulfatados con acidez fuerte<sup>27</sup>. Aunque, actualmente el método sol-gel nos proporciona la facilidad de introducir estos iones durante la síntesis del óxido metálico. En particular mediante éste método podemos obtener titanía sulfatada

Dentro de las aplicaciones de la titanía sulfatada utilizada como catalizador<sup>168</sup>, la literatura reporta que la titanía sulfatada mostró actividad catalítica en la hidrólisis de compuestos orgánicos halogenados como CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CFC-12), CFCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>ClBr y CF<sub>3</sub>Br en fase gaseosa cuando la reacción se llevo a cabo a los 400 °C transformándose estos compuestos a CO<sub>2</sub> y haluros de hidrógeno. También, bajo las mismas condiciones pero a una temperatura de reacción de 450 °C la titanía sulfatada mostró actividad en la hidrólisis completa de CF<sub>3</sub>Cl (CFC-13).



Estas reacciones son importantes debido a que los clorofluorocarbonos (CFCs) son una de las principales causas de la disminución del ozono en la estratosfera. Por consiguiente, hay una preocupación sobre la descarga de CFCs al ambiente, esta preocupación enfatiza la necesidad de tecnologías que puedan destruir CFCs durante su descarga al ambiente. Los CFCs pueden ser destruidos usando técnicas como reacción química con oxalato de sodio<sup>169</sup>, reducción con naftaluro de sodio<sup>170</sup>, o hidrogeno<sup>171</sup>, descomposición por energía solar<sup>172</sup>, descomposición en carbón activado<sup>173</sup> e incineración<sup>174</sup>. Sin embargo, la descomposición catalítica parece ser la más práctica y energéticamente favorable, y por supuesto utilizando como catalizador a la titanía sulfatada.

Otro aspecto importante es la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) emitidos por los procesos de combustión, ya que estos a través de reacciones secundarias en la atmósfera contribuyen a los problemas ambientales causados por la formación de lluvia ácida y a la formación de ozono en la troposfera.

Existen varios procesos propuestos para la eliminación de NO<sub>x</sub> a través de una extensa aplicación de métodos disponibles y o vía de desarrollo de nuevas técnicas<sup>175</sup>. Entre estos métodos, la SCR (selective catalytic reduction) se considera la tecnología más efectiva. El catalizador comúnmente usado en el proceso SCR consiste de una mezcla de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con el TiO<sub>2</sub> como componente principal. Sin embargo, en la condición específica de SCR hay todavía algunos problemas como son que las condiciones severas de reacción inducen a reacciones laterales y desactivan el catalizador. Por ejemplo, cuando la temperatura de reacción SCR excede los 400 °C se observa una disminución en la actividad y selectividad del catalizador, debido principalmente a la producción de NO y NO<sub>2</sub> causado por la oxidación del amoníaco<sup>176, 177</sup>.

De acuerdo con algunas investigaciones reportadas se han propuestos varios intentos para superar tales problemas con los catalizadores en la reacción SCR. Entre ellos, la opción de titanía sulfatada ya que ha mostrado tener alta actividad catalítica a altas temperaturas de reacción entre 400 y 600 °C<sup>178</sup>. Esto se propuso debido a que los sulfatos producen sitios ácidos fuertes cuando la titanía es calcinada a altas temperaturas. Además,

la titanía sulfatada puede conducir a una actividad grande en la reacción SCR sin la formación de subproductos.

Otra de las reacciones en la cual la titanía sulfatada presentó actividad catalítica fue en la isomerización del n-butano realizada a una temperatura de 150 °C y a presión atmosférica. Esta reacción es también importante debido a que los productos obtenidos son utilizados en la producción de productos como el metil ter-butil éter y el etil ter-butil éter. Ambos son producidos a partir del metanol y etanol respectivamente y cada uno reacciona con isobutileno. Estos compuestos son utilizados como aditivos oxigenados en la producción de gasolina reformada<sup>41</sup>.

En este capítulo reportamos la manera de cómo preparamos, caracterizamos y determinamos las propiedades catalíticas de la titanía sulfatada.

## 4.2 EXPERIMENTAL.

### 4.2.1 Síntesis.

Preparación de materiales de titanía utilizando el método sol-gel. Inicialmente se prepararon 3 muestras de  $TiO_2$  a pH de hidrólisis tanto ácido como básico. La primera muestra fue preparada a pH= 3 utilizando al  $HNO_3$  para fijar el pH, esta fue denotada como  $TiO_2$ -pH3- $HNO_3$ . La segunda muestra también fue preparada a pH=3 pero en este caso utilizamos al  $H_2SO_4$  para fijar el pH y a la vez lo utilizamos como precursor de los iones sulfato (a esta forma de preparación la nombramos como sulfatación "in situ") y la muestra fue denotada como  $TiO_2$ -pH3- $H_2SO_4$ . La tercera muestra fue preparada a pH de 9 utilizamos en este caso al  $NH_4OH$ , esta muestra fue denotada como  $TiO_2$ -pH9- $NH_4OH$ . A continuación describimos la forma como se prepararon y las cantidades de reactivos que se utilizaron (tabla 2).

$TiO_2$  ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$ (Baker, 29% de volumen en agua). En un matraz de tres bocas mostrado en la figura 6 se puso en reflujo una mezcla de agua desionizada y ter-butanol (Baker, pureza del 99%). Posteriormente se fijó el pH adicionando gota a gota el catalizador de hidrólisis correspondiente y el pH se midió con papel pH. Después por medio el embudo se adicionó el n-butóxido de titanio (Aldrich, pureza del 98 %) con goteo lento en un lapso de 4 horas. Terminada la adición del alcóxido se dejó todo en reflujo por 24 horas. Después con la ayuda de un rota vapor(SEV) se eliminó el exceso del agua y alcohol. Por ultimo las muestras obtenidas fueron secadas a 100 ° C.

**Tabla 2. Cantidad de reactivos empleados en la síntesis.**

$H_2O$ (mol)	ter-butanol (mol)	n-butóxido de titanio (mol)
11.11	2.1	0.25

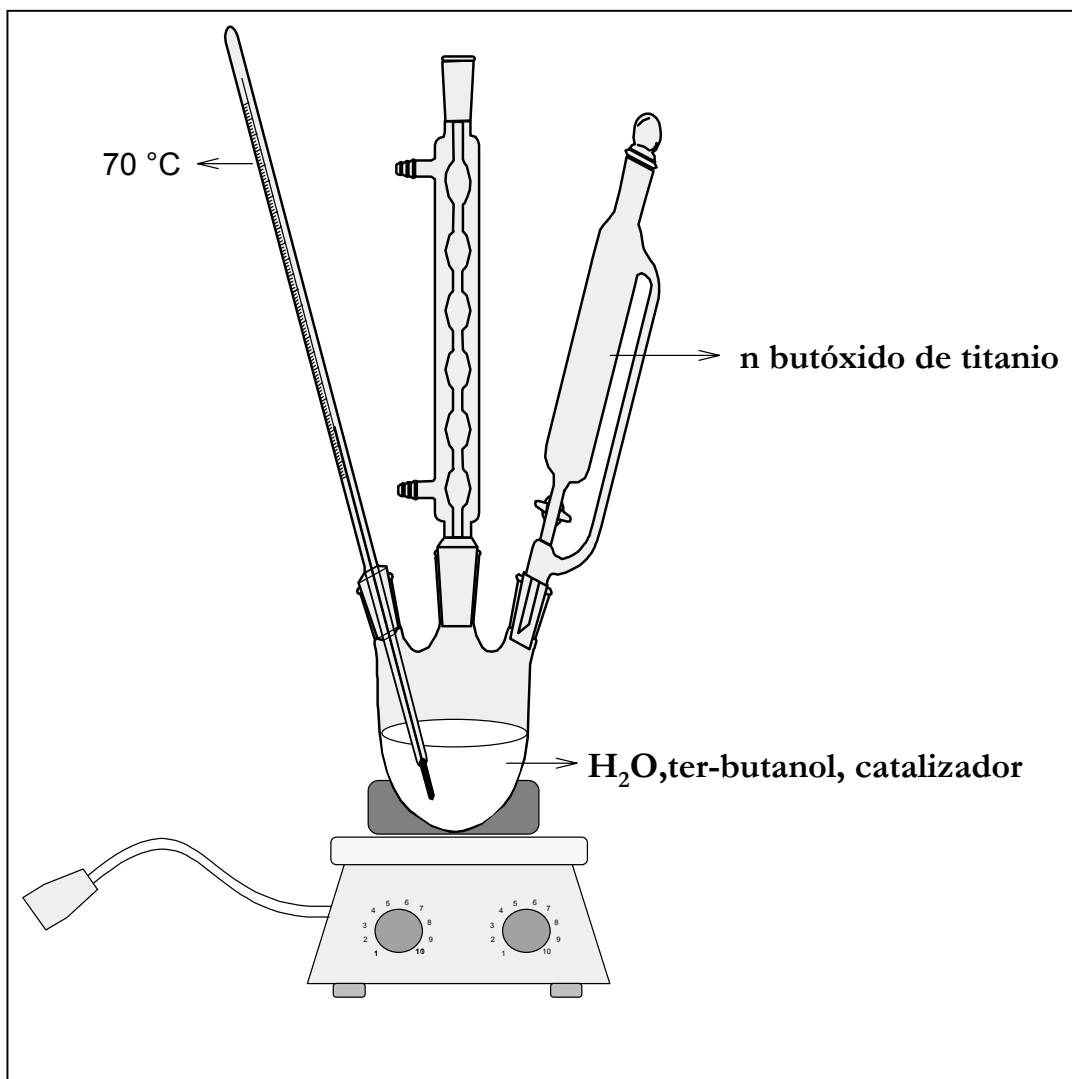


Figura. 6 Sistema de síntesis.

#### 4.2.2 Sulfatación.

Para sulfatar a la titanía utilizamos dos métodos diferentes: 1) Sulfatación "in situ", esta se realizó cuando preparamos a la titanía y utilizamos al ácido sulfúrico como catalizador de hidrólisis y como precursor de los iones sulfato. 2) Por impregnación, para esto utilizamos parte de las muestras obtenidas a pH3 con  $\text{HNO}_3$  y pH9 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  previamente secas. Estas muestras fueron impregnadas con una solución de sulfato de amonio 1 N, utilizando 5 ml de esta solución por gramo de muestra y el procedimiento fue el siguiente: la muestra se coloca en un vaso de precipitado y se adiciona la solución de sulfato de amonio se pone en agitación y con leve calentamiento se evapora el agua. Finalmente las muestras se secaron a  $100^\circ\text{C}$ . Las muestras se denotaron como  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  respectivamente.

#### 4.2.3. Calcinación.

Todas las muestras previamente secas a  $100^\circ\text{C}$  fueron calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  en un sistema como el de la figura 7. La velocidad de calentamiento fue de  $2^\circ/\text{minuto}$  con flujo de aire y alcanzada la temperatura se mantuvo durante 4 horas.

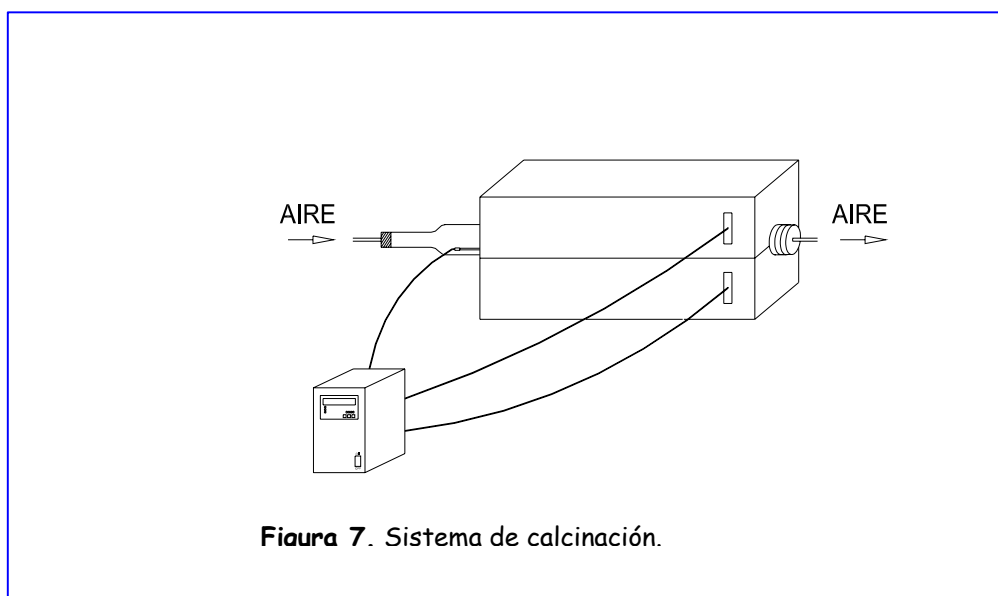


Figura 7. Sistema de calcinación.

## 4.2. 4 CARACTERIZACIÓN.

**4.2.4.1 Propiedades de textura.** El área específica y el tamaño de poro se determinaron a los materiales previamente calcinados a 400 y 600 °C por adsorción de nitrógeno, en un equipo MICROMERITICS ASAP 2000. El análisis se lleva a cabo en dos pasos. El primero se denomina desgasificación en el cual se realizó un tratamiento térmico a 350 °C con vacío durante aproximadamente 4 horas y el segundo paso corresponde al análisis de los sólidos, con adsorción de nitrógeno a la temperatura de 77 K.

**4.2.4.2 Difracción de rayos-X.** Los patrones de difracción de Rayos-X de las muestras preparadas por empaquetamiento en un contenedor de vidrio fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  de un difractómetro Bruker Advance D-8. Las intensidades de la difracción fueron medidas en el intervalo de  $2\theta$  entre 18 y 110°, con un paso de 0.02° y un tiempo de 2 min/punto. Las estructuras cristalinas fueron refinadas con la técnica de Rietveld usando el código DBWS-9411<sup>179</sup>; los perfiles de los picos fueron modelados con la función Seudo-Voigt<sup>180</sup> obteniendo así un parámetro característico que es el tamaño de cristal<sup>181</sup>. Las desviaciones estándar dadas en paréntesis corresponden a los parámetros refinados<sup>182</sup>.

**4.2.4.3 Espectroscopia FTIR de adsorción de piridina.** La espectroscopia Infrarroja se llevo a cabo en un espectrofotómetro Nicolet 170. Los catalizadores calcinados a 400 y 600 °C fueron empastillados y colocados en un porta muestras de acero inoxidable, el cual fue montado en una celda de vidrio pyrex con ventanas de  $\text{CaF}_2$  acoplada a una línea de vacío. Se realizó un pretratamiento a 400°C en vacío. La adsorción se llevada a cabo a 25°C al romper el capilar que contiene a la piridina y esta se pone en contacto con el catalizador. El exceso de piridina fue desorbida con vacío. Se obtuvieron los espectros de adsorción de piridina a diferentes temperaturas de desorción.

**4.2.4.4 Espectroscopia UV-VIS.** Las muestras se estudiaron por espectroscopia UV-Vis (200-800 nm). En esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este método permite el estudio de la absorción de

radiación ultravioleta-visible en sólidos finamente pulverizados. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary III con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO.

**4.2.4.5. Análisis termogravimétrico (ATG).** Se realizó en un equipo *PERKIN ELMER TGA 7*. El intervalo de temperatura de análisis fue de 25 - 800 ° C, con una velocidad de calentamiento 10° /minuto, en flujo de aire.

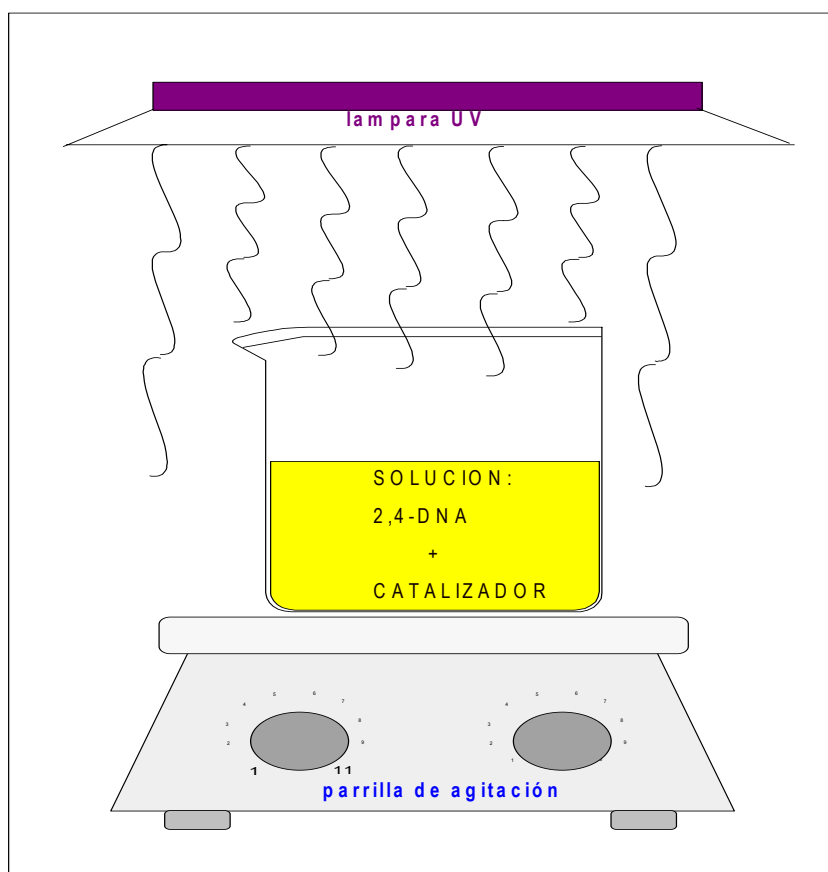
**4.2.4.6. Análisis de azufre.** El contenido de azufre en las muestras calcinadas a 400 y 600 °C se determinó al calcar a los sólidos a una temperatura de 1300 ° C en un analizador LECO S modelo SC 444, seguida por un análisis en gas en un detector S (UV-VIS).

#### **4.2.5. ACTIVIDAD CATALITICA.**

**4.2.5.1. Descomposición catalítica del 2-propanol.** La actividad catalítica de las muestras sulfatadas y calcinadas a 400 y 600 °C se determinó mediante la reacción de deshidratación del 2-propanol. Se utilizó un reactor catalítico de lecho fijo y de flujo continuo en línea a un cromatógrafo de gases a la presión atmosférica. Previo a la reacción, la muestra (100 mg) fue tratada en una atmósfera de nitrógeno a 300 °C por 1 hora. La reacción de descomposición del 2-propanol fue realizada a una temperatura de 150 °C. El alcohol fue suministrado al reactor a través de un saturador usando nitrógeno como gas de arrastre (velocidad de flujo de 60 ml/min.). Los productos de reacción fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 en modo FID usando una columna de sílice fundida. Evaluamos en nuestras muestras la conversión contra el tiempo.

**4.2.5.2. Estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA).** La fotodegradación de la 2,4-dinitroanilina fue realizada en un reactor del tipo batch (Figura8) en agitación constante. Tomando en cuenta un volumen de 500 mililitros de solución de concentración 30 ppm de 2,4-DNA y 2 ml de peróxido de hidrogeno al 30% en peso. La adición del catalizador se realizó en forma de polvo manteniéndose 10 minutos en agitación antes de iniciar el proceso de irradiación, se ajusta el pH a 7 con hidróxido de amonio. La

irradiación se llevo acabo con una lámpara de 250 nm y una intensidad de  $1500 \mu\text{watts}/\text{cm}^2$  de marca SOLVA. El monitoreo se hace tomando una muestra de 6 ml al inicio y después periódicamente cada 10 minutos, durante un tiempo aproximado de 3 horas. El monitoreo de la degradación de la 2,4-DNA se realiza siguiendo la banda del máximo de absorbancia situado a 346 nm, correspondiente a una transición  $n \rightarrow \pi^*$  de la molécula 2,4-DNA y siguiendo la reacción de la ley de Beer se ajustan los resultados para ver el cambio de la concentración de 2,4-DNA en función del tiempo. Teniendo las concentraciones en función del tiempo y considerando que es una cinética de primer orden se aplica la ecuación de Langmiur-Hinshelwood para determinar el tiempo de vida media de la degradación de 2,4-DNA.



**Figura 8.** Reactor fotocatalítico. T. R= 25 °C, pH=7, p= atmosférica.



## 4.3. RESULTADOS.

### 4.3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Con el objetivo de estudiar los cambios estructurales que ocurren durante la calcinación, las muestras de titanía y titanía sulfatadas secadas a 100 °C se analizaron por espectroscopia FTIR durante el tratamiento térmico “in situ” que se les realizó. Se tomaron espectros a diferentes temperaturas desde 25 °C a los 500 °C, debido a que la técnica solo nos permite el análisis a una temperatura máxima de 500 °C.

En la figura 9 se muestran los espectros de todas las muestras al inicio de la calcinación, tomamos como temperatura de inicio 25°C. En estos espectros se pueden encontrar varias diferencias entre todas las muestras. De los espectros de las muestras impregnadas con sulfato de amonio  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH-(NH}_4)_2\text{SO}_4$  se observan bandas intensas a 3200, 1386 y 1111  $\text{cm}^{-1}$  éstas bandas corresponden a vibraciones de alargamiento de los enlaces N-H, S=O y S-O respectivamente. También, estas bandas fueron identificadas en el espectro correspondiente al sulfato de amonio que se utilizó como el precursor de los iones sulfatos. Esto indica que las muestras contenían sulfato de amonio residual y que durante la impregnación solo una parte del sulfato de amonio reaccionó con la titanía y el resto quedó mezclado con la titanía sulfatada.

De los espectros correspondientes a las titanías puras  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH}$  se observan otras bandas diferentes, una banda ancha localizada alrededor de 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a cualquier vibración de alargamiento del grupo funcional OH proveniente del alcohol y agua utilizados durante la síntesis; además de los grupos OH estructurales en la titanía del tipo Ti-OH. Otra banda localizada alrededor de 1624  $\text{cm}^{-1}$  es típica del agua, debido a las vibraciones de flexión del enlace H-O en el agua.

Del espectro correspondiente a la titania sulfatada "in situ"  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  podemos observar la banda característica de vibración de grupos OH localizada alrededor de los  $3238\text{ cm}^{-1}$  y la banda a  $1625\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al agua residual. En este espectro se pueden localizar otras bandas más pequeñas en  $1260$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a frecuencias de vibración asimétricas y simétricas de enlaces S=O Y S-O respectivamente<sup>183</sup>.

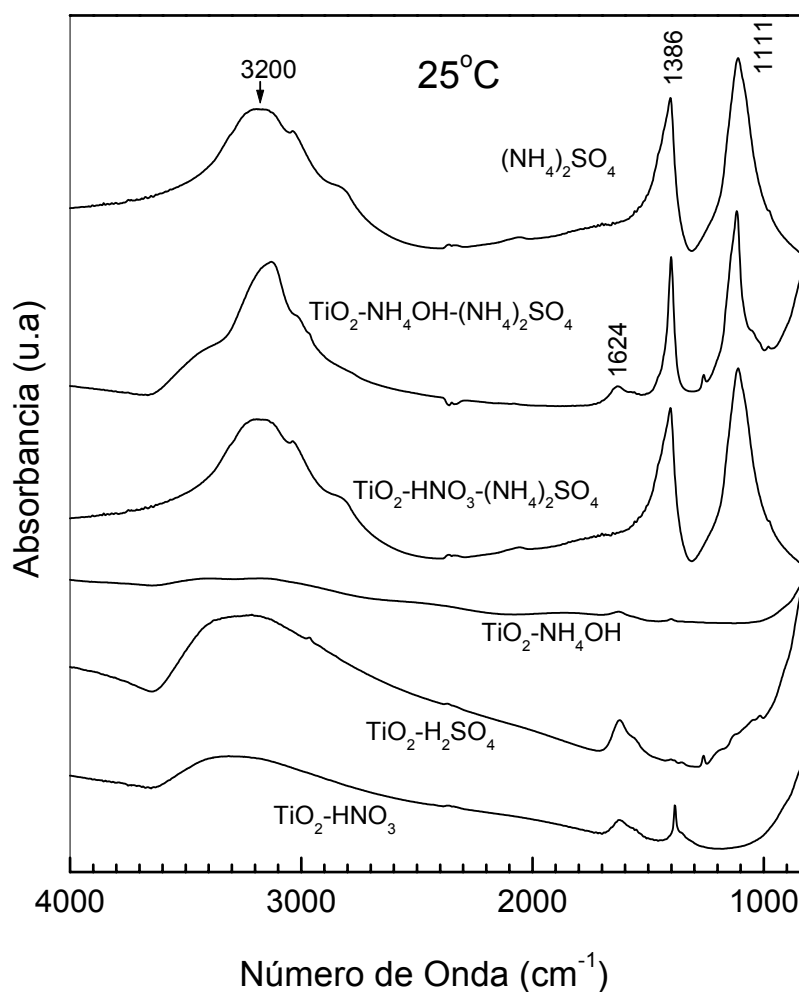


Figura 9. Espectros FTIR de titania y titania sulfatada a 25 °C.

Otra temperatura a la cual se tomaron espectros fue a los 300 °C (figura 10). De éstos espectros podemos observar varios eventos: en las muestras impregnadas  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  aún se observan las tres bandas que corresponden al sulfato de amonio, lo cual indica que a esta temperatura todavía tenemos sulfato de amonio residual en las muestras. En los espectros de las titanias  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH}$  antecesoras de las muestras impregnadas, las bandas correspondientes a los grupos OHs y al agua prácticamente han desaparecido, debido a la completa eliminación de agua y alcohol que se utilizó durante las síntesis, quedando solo los OHs estructurales. De los espectros de la titanía sulfatada "in situ"  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  las bandas en la región de 100-1260  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los diferentes formas de enlace y diferentes modos de vibración del grupo funcional SO (enlaces S=O y S-O) aún se observan, también se puede deducir que el agua y alcohol han sido removidos de estas muestras, ya que no se observan las bandas correspondientes de estas especies.

Finalmente, se tomaron espectros a la temperatura de 500 °C (figura 11). De los espectros de las titanias impregnadas  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  podemos observar que de las 3 bandas localizadas a 3200, 1386 y 1111  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de alargamiento de los enlaces N-H, S=O y S-O respectivamente, la banda correspondiente al enlace N-H ha desaparecido pero permanecen aún las bandas que corresponden a los enlaces S=O y S-O. Esto sugiere que el sulfato de amonio remanente se ha eliminado, quedando solo los iones sulfato anclados a la superficie de la titanía formando diferentes especies probablemente del tipo  $(\text{TiO})_3\text{S=O}$  y/o  $(\text{TiO}_2)_2\text{SO}_2$  como lo ha reportado Bensitel<sup>184</sup>.

En los espectros de todas las muestras se observa un pequeño pico aproximadamente a 1700  $\text{cm}^{-1}$  debido a los grupos OHs estructurales de la titanía del tipo Ti-OH. En la muestra sulfatada "in situ"  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  aún se observan también pequeñas bandas en la región de vibración correspondiente al grupo funcional SO.

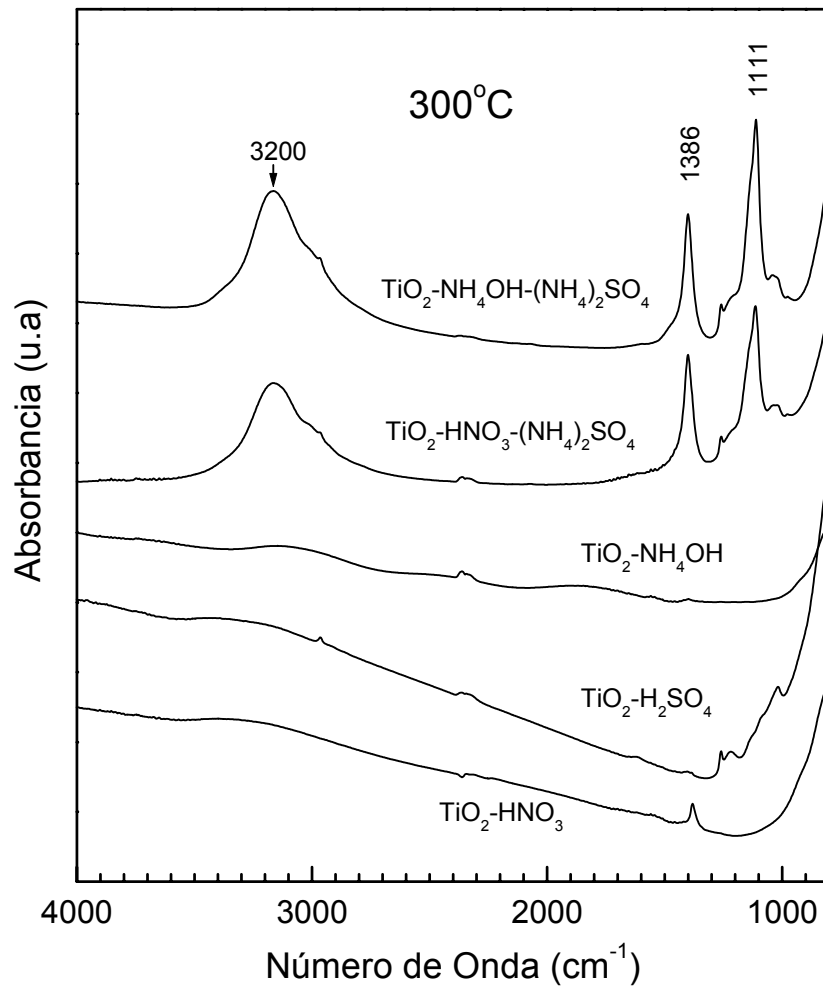


Figura 10. Espectros FTIR de titania y titania sulfatada a 300 °C.

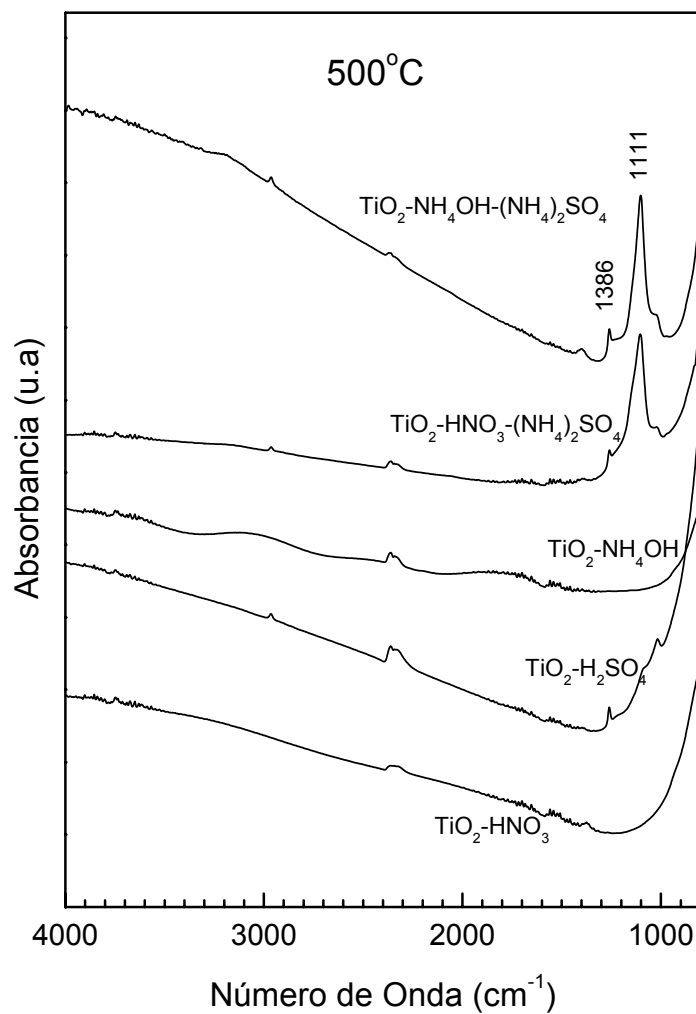


Figura 11. Espectros FTIR de titania y titania sulfatada a 500 °C.

#### **4.3.2. Análisis Termogravimétrico (ATG).**

El análisis térmico realizado a muestras de titanía y titanía sulfatadas previamente secadas a 100 °C se presenta en la figura 12. En ésta figura se marcaron los diferentes intervalos de temperatura donde ocurrieron pérdidas de peso. El primer intervalo analizado para todas las muestras fue entre 25 y 100 °C y la pérdida de peso fue de entre 8 y 10 %. Esta pérdida se atribuye a la eliminación de agua debido a la deshidratación que sufrieron las muestras por efecto del tratamiento térmico y a la evaporación del alcohol ter-butílico residual utilizado como disolvente durante la síntesis.

El segundo intervalo analizado fue entre 100 y 300 °C, en todas las muestras se observó pérdida de peso y la causa que provocó esta pérdida fue la deshidroxilación sufrida por las muestras.

En el tercer intervalo comprendido entre 300 y 500 °C se continuó observando pérdida de peso solo en las muestras impregnadas  $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  esta pérdida de peso esta asociada a la eliminación del sulfato de amonio que se mantenía mezclado con la titanía después de la impregnación aun después de los 300 °C. En estas muestras impregnadas con sulfato de amonio se observó otra pérdida de peso entre 550 y 650 °C causada por la salida de iones sulfatos de la titanía.

Para la muestra preparada con ácido sulfúrico  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  una pérdida adicional también ocurrió entre 600 y 700 °C debido a la pérdida o salida de los iones sulfatos del volumen de la titanía. Esta pérdida de iones sulfato ocurrió a temperaturas más altas que para las muestras impregnadas. Esto indica que en las muestras impregnadas los iones sulfato no se encontraban en el volumen cristalino de la titanía si no en su superficie mientras que en la titanía sulfatadas “in situ” los iones sulfato se encuentran también en el volumen de la titanía, por lo tanto la interacción de los iones sulfatos con la titanía es más fuerte en el volumen de la titanía que en su superficie.

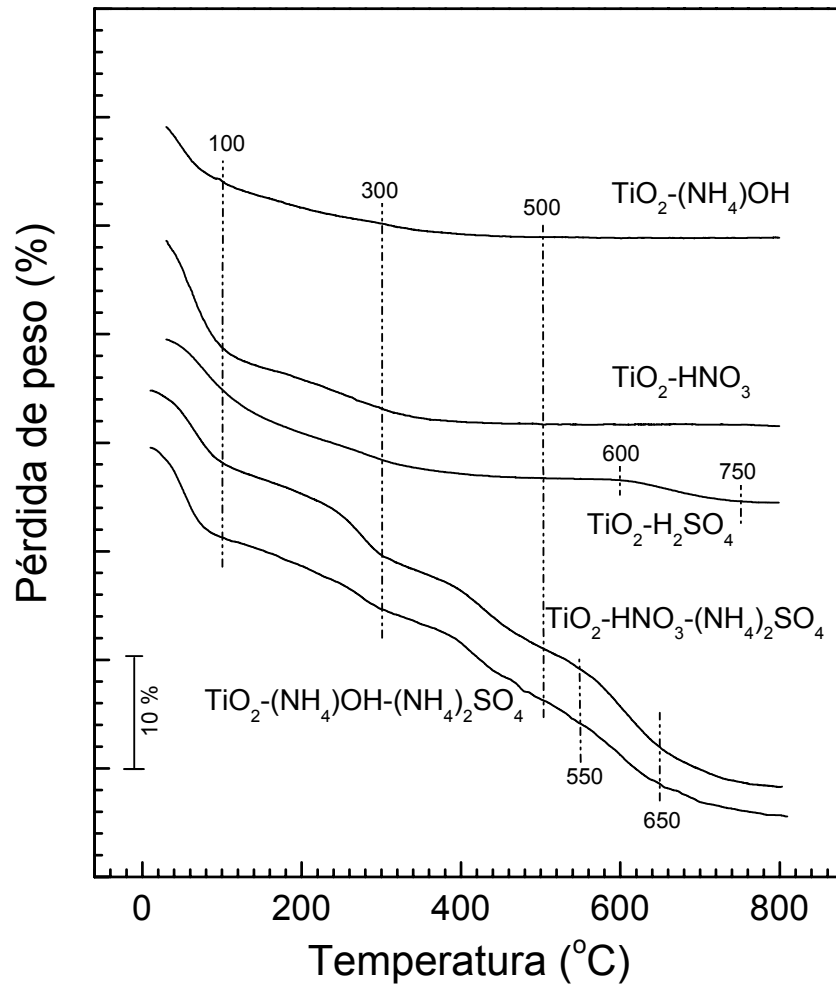


Figura 12. Análisis termogravimétrico de titania y titania sulfatada.

### 4.3.3. Contenido de azufre.

En la tabla 3 se exhibe el contenido de azufre determinado a todas las muestras sulfatadas y calcinadas a 400 y 600 °C. El contenido de azufre en las muestras impregnadas  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  calcinadas a 400 °C fue del 6.55 % y 5.78 % respectivamente. Sin embargo, cuando estas mismas muestras fueron calcinadas a 600 °C su contenido de azufre disminuyó drásticamente a un 0.56 % y 0.59 % respectivamente en el mismo orden de mención anterior. Este suceso demuestra lo observado anteriormente por espectroscopia FTIR y ATG sobre la presencia de sulfato de amonio mezclado con la titanía a alta temperatura (aprox. 500° C). Por otro lado, el contenido de azufre en las muestra sulfatada “in situ” y calcinadas a 400 y 600 °C fueron del 0.668 % y del 0.301% respectivamente. Esto indica que los iones sulfato no son estables, pues al aumentar la temperatura se observa pérdida de iones sulfato de una temperatura de calcinación a otra.

**Tabla 3.** % en peso de azufre en muestras de titanía sulfatada.

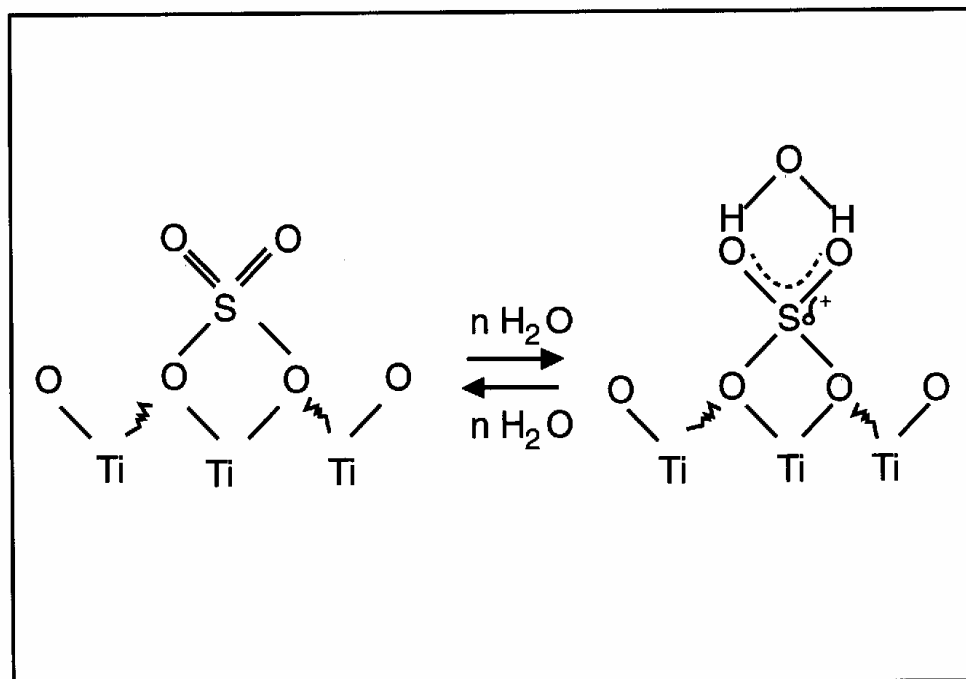
Muestra	% S (en peso)
$\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-400}$	6.55
$\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-600}$	0.56
$\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-400}$	5.78
$\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-600}$	0.597
$\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-400}$	0.668
$\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-600}$	0.301



#### **4. 3. 4 Identificación de grupos sulfato por espectroscopia FTIR.**

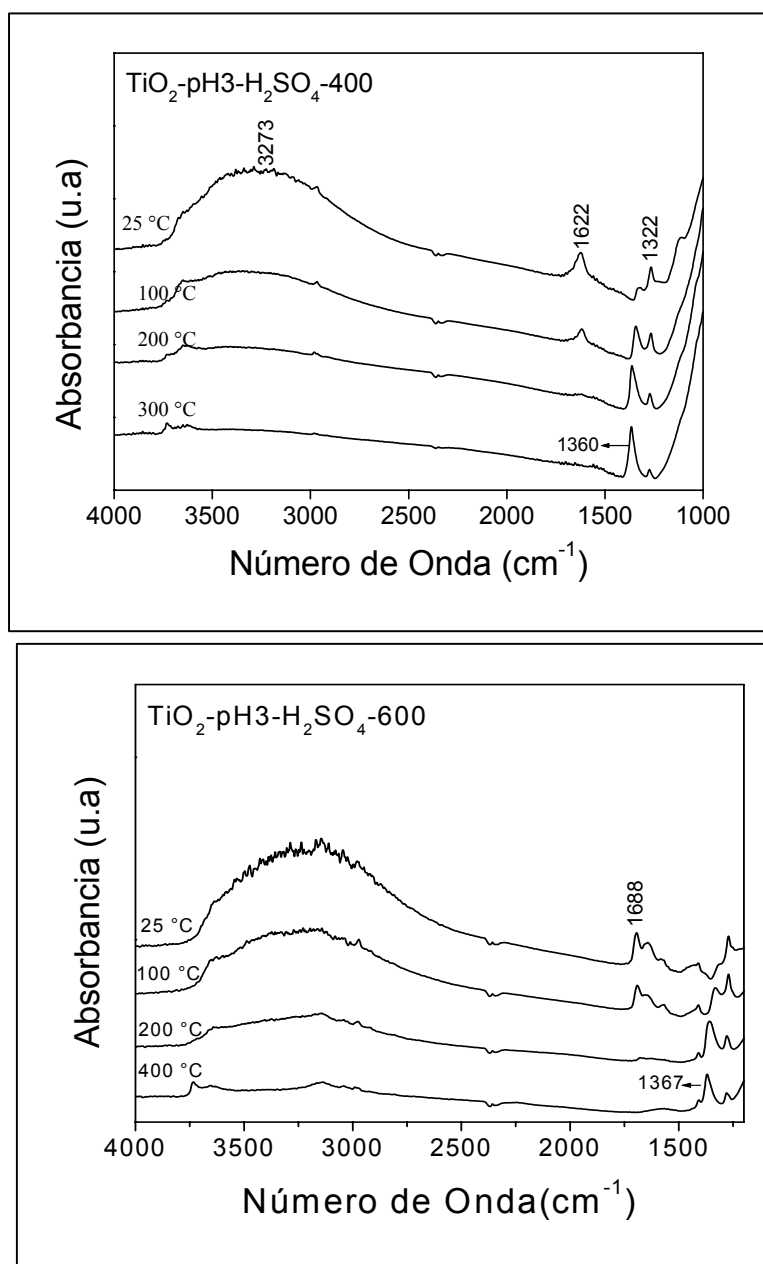
Con el objeto de identificar y saber de que manera los iones sulfato quedaron anclados en la titanía después de que esta fue calcinada a 400 y 600 °C, se obtuvieron los espectros de todas las muestras sulfatadas (figura 13-15). De éstas figuras podemos observar una banda a 1622-1625  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia de agua en todas las muestras, (espectros tomados a 25°C), debido a que fue adsorbida por la titanía del medio ambiente. Además, de esta banda observamos otras pequeña bandas entre 1380-1100  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de los enlaces S=O y S-O. Para eliminar el agua adsorbida se aplicó temperatura hasta los 100 °C y tomamos espectros pero aún el agua no se evacuaba totalmente. Para eliminar por completo el agua adsorbida se aumentó la temperatura a 300 °C y observamos cambios drásticos en los espectros. Aunque, no tan claro para las muestra impregnadas y calcinadas a 400 °C, quizás por la presencia todavía del sulfato de amonio mezclado con la titanía, pero para el resto de las muestra es más claro variando la localización de las bandas.

Del espectro tomado a 300 °C a la muestra  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-400}$  (figura 18, arriba), observamos que la banda correspondiente al agua desapareció totalmente pero aparece otra banda a 1360  $\text{cm}^{-1}$ , que al aumentar la temperatura hasta los 400 °C se mantiene en esa posición. Este acontecimiento se debe a que las muestras sufren una rehidratación y que la hidratación se lleva a cabo a través de los grupos sulfato. En este caso, debido a que la muestra fue expuesta a la humedad atmosférica, las especies S=O coordinan agua y el enlace S=O se convierte en un doble enlace parcial debido a la resonancia que forma con el agua (esquema 7), de esta manera aumentan la banda a bajas frecuencias que corresponden al enlace S-O. Conforme aumentamos la temperatura hasta 300°C el agua es eliminada totalmente y se recobra de nuevo el doble enlace S=O que permanece como tal aún cuando la temperatura se aumenta hasta 400 °C, ya que la banda a 1360  $\text{cm}^{-1}$  no cambia.

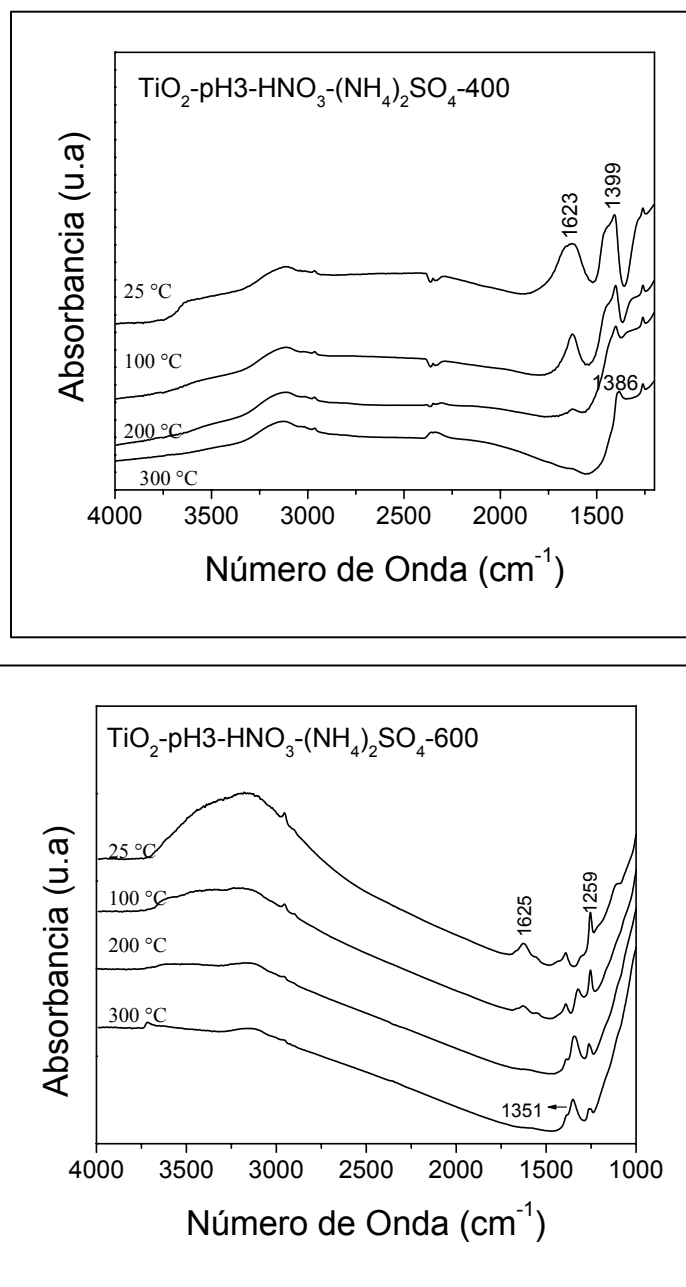


Esquema 7. Modelo para explicar como el agua se coordina a S=O.

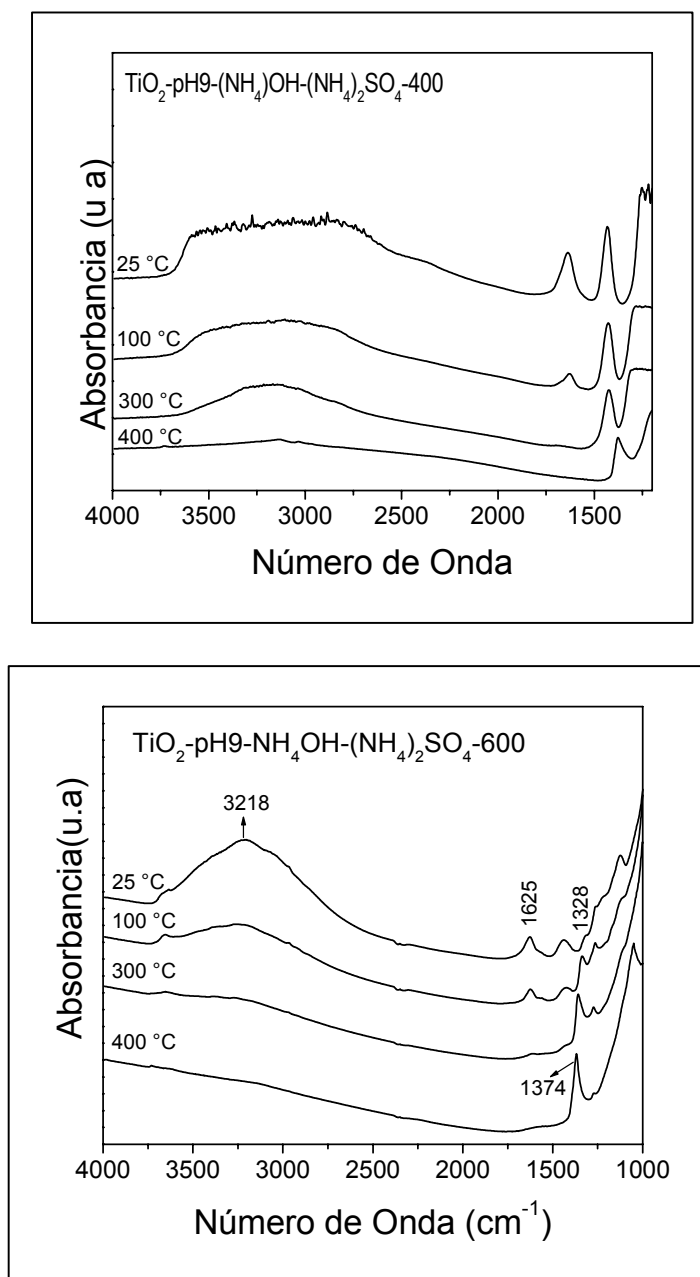
Por otro lado la literatura indica el mismo comportamiento para muestras de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ , en el cual se propone que el ión sulfato forma un complejo quelante bidentado con el óxido férrico<sup>185</sup>. Retomando este informe proponemos que se forman especies análogas de titania con los iones sulfato. Para el resto de las muestras se observa similar comportamiento (figuras 14 y 15) excepto para muestras impregnadas y calcinadas a 400 °C, con una variación pequeña de las bandas correspondientes al agua, S=O y S-O. El hecho más importante es que en nuestras titanias sulfatadas todavía se observa el enlace S=O cuando las muestras son tratadas térmicamente a altas temperaturas como los 600 °C.



**Figura 13.** Espectros de IR de titania sulfatada "in situ" tratadas térmicamente a 400 °C (espectros de arriba) y 600 °C (espectros de abajo) y con vacío.



**Figura 14.** Espectros de IR de titania preparada con  $\text{HNO}_3$  e impregnada con sulfato de amonio y tratada térmicamente a 400 °C (espectros de arriba) y 600 °C (espectros de abajo) y con vacío.



**Figura 15.** Espectros de IR de titania preparada con  $\text{NH}_4\text{OH}$  e impregnada con sulfato de amonio y tratada térmicamente a 400 °C (espectros de arriba) y 600 °C (espectros de abajo) y con vacío.

#### 4.3.5 Difracción de rayos X.

En las figuras 16 y 17 se muestran los difractogramas de titanía y titanía sulfatada en función de la temperatura de calcinación. De estas podemos observar que todas las muestras presentaron las fases cristalinas de la titanía: broquita, anatasa y rutilo y la formación de estas fases dependen de la temperatura de calcinación. Todas las muestras frescas presentaron las fases anatasa y broquita; pero en muestras frescas y sulfatadas por impregnación, además de éstas fases se observó sulfato de amonio (figura 17) utilizado como el precursor de iones sulfato, corroborando lo antes visto por espectroscopia FTIR.

Para obtener cuantitativamente el porcentaje de las fases cristalinas y el tamaño promedio de cristal en cada fase, las estructuras cristalinas fueron refinadas utilizando el método Rietveld (tablas 4-6). La estructura cristalina de broquita fue refinada con la celda unitaria ortorrómbica que contenía solo átomos de titanio y oxígeno en las posiciones dadas en la tabla 4, que fueron ordenados de acuerdo al grupo espacial *Pbca*. La anatasa fue modelada con una celda unitaria tetragonal conteniendo 2 átomos de titanio y cuatro de oxígeno en las posiciones dadas en la tabla 5, distribuidos de acuerdo al grupo espacial *I41/amd*. La celda unitaria para rutilo fue también tetragonal, sin embargo, la distribución de los átomos fue dada por el grupo espacial *P42/mnm* (tabla 7). La figura 18 muestra un gráfico típico de refinamiento Rietveld; que corresponde a la muestra preparada con ácido nítrico y calcinada a 600°C, conteniendo las fases anatasa y rutilo.

Los valores obtenidos del tamaño de cristal en cada fase se presentan en la tabla 7. Los valores indican que la concentración de broquita en todas las muestras calcinadas a 200 y 400°C fue similar (tabla 7); pero el tamaño promedio de cristal fue diferente. El tamaño de cristal de las muestras calcinadas a 400°C fue mayor que el valor para aquellas calcinadas a 200°C. Sin embargo, la anatasa tuvo un tamaño de cristal pequeño que creció notoriamente después de calcinar las muestras a 600°C. Cuando la anatasa y

rutilo coexisten, el tamaño promedio de cristal es similar. Eventualmente, el tamaño de cristal promedio de rutilo creció rápidamente cuando las muestras son tratadas térmicamente a 800°C.

La concentración de las fases depende principalmente de las condiciones de síntesis y la temperatura de calcinación (tabla 8). La concentración de broquita y anatasa en todas las muestras fueron las mismas cuando estas se calcinaron a temperaturas menores o igual a 400°C; por consiguiente en todas las figuras las muestras calcinadas a 200 °C fueron eliminadas. A 600°C la broquita no estaba presente y aparece la fase rutilo, qué, a esta temperatura, su concentración es más grande cuando la muestra se preparó con ácido nítrico (figura 17, tabla 8).

La presencia de grupos sulfato estabilizó la fase anatasa (figura 17). Cuando las muestras preparadas con ácido nítrico e hidróxido de amonio fueron calcinadas a 600°C contenían aproximadamente 20 % en peso de rutilo (figura 16 y tabla 8), mientras que la que se preparó con ácido sulfúrico contenía sólo 8 % en peso (figura 16). La presencia de iones sulfato disminuyó la concentración de rutilo, confirmándose cuando las muestras preparadas con ácido nítrico e hidróxido de amonio antes de tratarlas térmicamente fueron sulfatadas con sulfato de amonio (figura 17) y calcinadas a 600°C no se observa rutilo si no que son pura anatasa (tabla 8); esto significa que los iones sulfato estabilizaron la fase anatasa.

Para entender el efecto de los iones sulfatos en la estabilización de fase anatasa, se compararon las longitudes de enlace atómico O-O entre los de los grupos sulfato y las presentes en los octaedros de broquita, anatasa y rutilo.

La longitud de enlace atómico y el ángulo formado por estos varia un poco dependiendo del medio donde se encuentren unidos los iones sulfato. Por ejemplo en  $TiOSO_4$  tienen una estructura cristalina conformada por octaedros Ti-O similares a los

octaedros formados en las fases cristalinas de la titanía y en los tetraedros de sulfato unido a vértices con tres octaedros Ti-O<sup>186, 187</sup>. La longitud de enlace atómico del sulfatos tetraédrico varia entre 0.238 y 1.243 nm, la longitud de enlace S-O entre 0.145 y 0.149 nm y los ángulos O-S-O entre 107.51 y 112.28 grados. Por otro lado, si tomamos como ejemplo a broquita, anatasa y rutilo que se utilizaron para analizar sus octaedros<sup>188</sup>, las correspondientes longitudes de enlace varían de la siguiente forma: para la broquita varían entre 0.251 y 0.319 nm; para anatasa entre 0.245 y 0.304nm; para rutilo entre 0.260 y 0.296. Las longitudes de enlace más cortas se encuentran en anatasa y esta es un poco más grande que lo reportado por los iones sulfato. Estas longitudes de enlace corresponden a la parte compartida por los octaedros. Esto significa que de las tres fases cristalinas de la titanía la fase más probable para fijar iones sulfato en su estructura es la anatasa, de quien sus octaedros tienen cuatro longitudes de enlaces O-O compatibles con las longitudes de enlace O-O de los iones sulfato. Las cortas longitudes de enlaces en la anatasa pueden deformar muy poco a los iones sulfato; el ángulo de enlace puede ser mayor al encontrado para TiOSO<sub>4</sub>.

La longitud de enlace O-O más pequeña en broquita es 0.251 nm, que no esta muy lejos de la distancia más grande en los iones sulfato, sin embargo, su estructura puede tener iones sulfatos en su volumen o en su superficie; su estabilidad, sin embargo, puede ser más pequeña que la de la anatasa. En contraste, las distancias en rutilo son mucho más grandes; esto implica que los iones sulfato en su estructura cristalina pueden ser inestable. Esto explica la perdida de peso observada entre 600 y 750 °C en muestras sintetizadas con ácido sulfúrico y entre 550 y 600 °C en las muestras impregnadas con sulfato de amonio, donde la estructura de rutilo no puede retener a los iones sulfato proveniente de la anatasa sulfatada.

Como se discutió antes, la compatibilidad las longitudes de enlace O-O más pequeñas en anatasa con las longitudes de enlace más grandes en los iones sulfato, pueden coexistir en la estructura cristalina de anatasa. De la estructura de la anatasa se puede observar que un octaedro Ti-O se puede sustituir por dos tetraedros de los iones



sulfato, cada octaedro de la anatasa comparte cuatro ejes con sus octaedros vecinos. Esto causa un exceso de átomos de oxígeno en su estructura cristalina como consecuencia aumenta la carga negativa que puede ser compensada por iones OH o moléculas de agua.

Cuando la anatasa y el rutilo coexisten el tamaño de cristal fue del mismo orden de magnitud. Cuando las muestras fueron calcinadas a 800 el tamaño de cristal creció rápidamente, favorecida por la gran cantidad de vacancias producidas por la salida de los iones sulfato induciendo a la difusión de los átomos necesaria para el crecimiento del cristalito. Otro efecto de los iones sulfato fue impedir el crecimiento del cristal. Las muestras que contienen sulfato y calcinadas a 400 °C el tamaño de cristal fue igual a de las muestras calcinadas a menores temperaturas. Aunque, este creció cuando las muestras fueron calcinadas a 600 °C, el incremento fue menor en muestras sulfatadas. En muestras sulfatadas el rutilo tiene tamaños de cristal grandes debido a las vacancias producidas cuando los iones sulfatos salieron de éste.

**Tabla 4.** Coordenadas atómicas fraccionales de Broquita (grupo espacial *Pbca*)

Átomo	Sitio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ti	8 <i>c</i>	0.129	0.100	0.863
O1	8 <i>c</i>	0.010	0.148	0.183
O2	8 <i>c</i>	0.232	0.112	0.537

*Nota.* Estas coordenadas fueron fijadas durante el refinamiento.

**Tabla 5.** Coordenadas atómicas fraccionales de Anatasa (grupo espacial *I4<sub>1</sub>/amd*)

Átomo	Sitio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ti	4 <i>a</i>	0.0	0.75	0.125
O	8 <i>e</i>	0.0	0.25	<i>u</i>

*Nota.* *u* varía entre 0.800(1) y 0.848(8).

**Tabla 6.** Coordenadas atómicas fraccionales de Rutilo (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ).

Átomo	Sitio	$x$	$y$	$z$
Ti	$2a$	0.0	0.0	0.0
O	$4f$	$v$	$v$	0.0

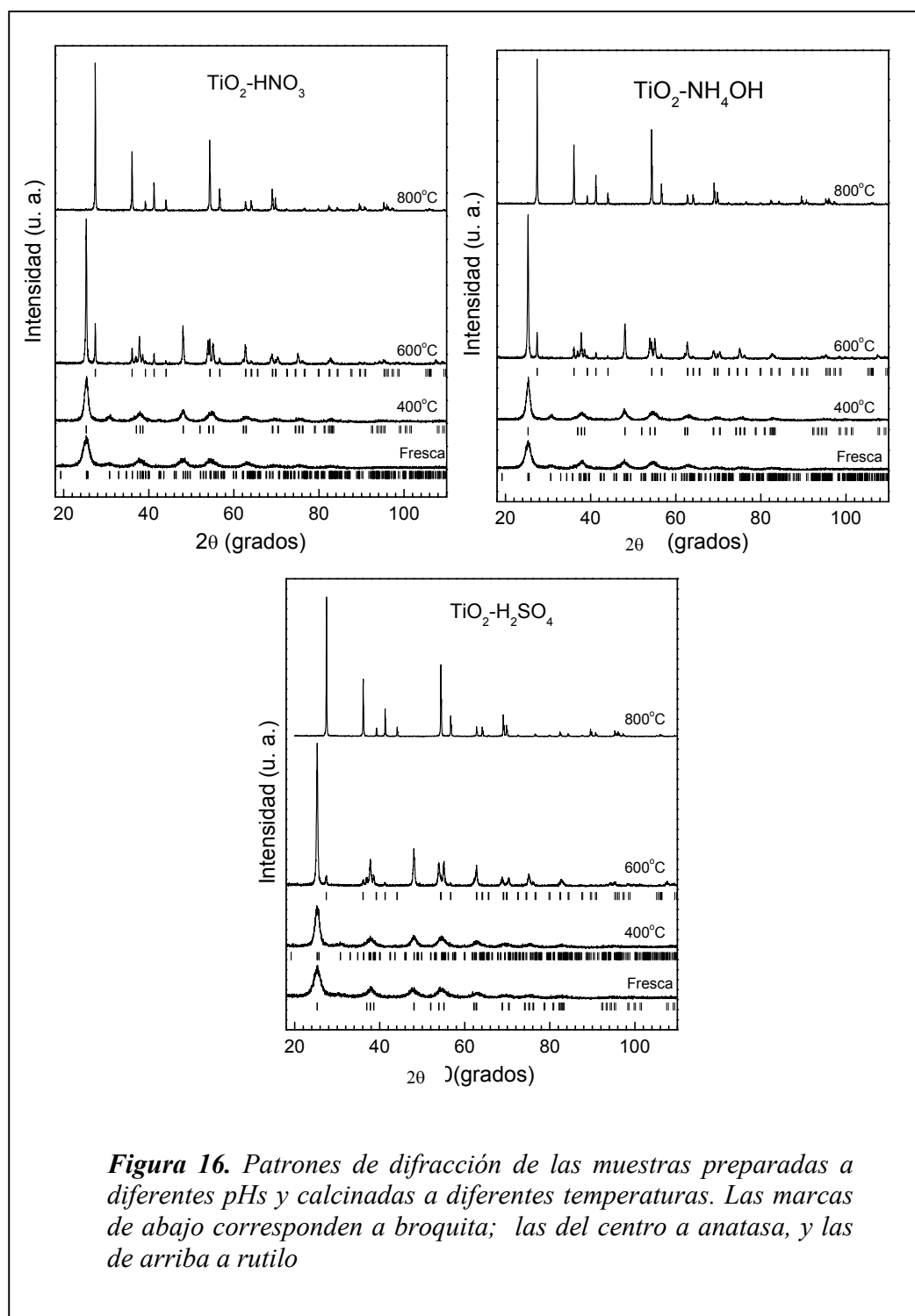
Nota.  $v$  toma valores entre 0.2951(5) y 0.3054(6)

**Tabla 7.** Tamaño promedio de cristal de las fases en las muestras en función de la temperatura de calcinación.

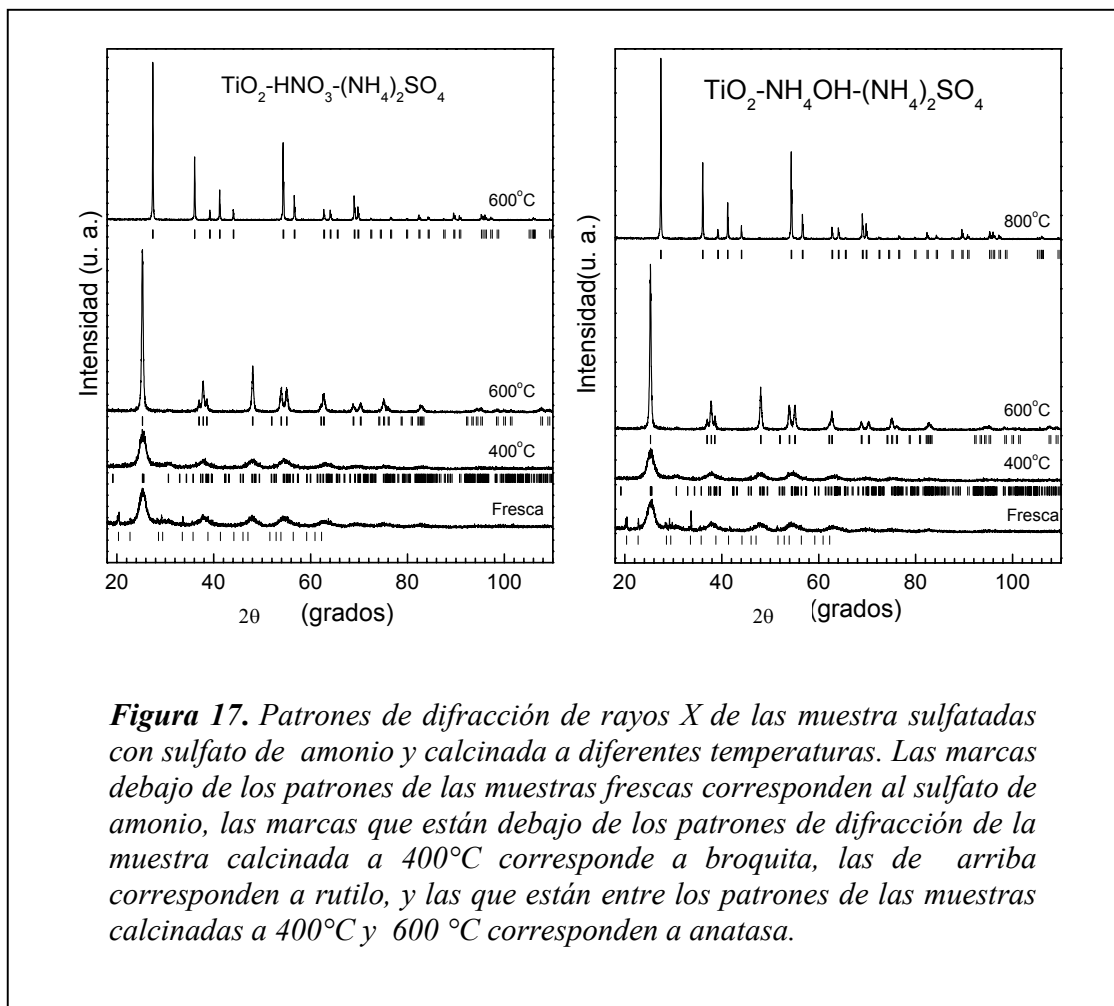
Muestra	T (°C)	Broquita d (nm)	Anatasa d (nm)	Rutilo d (nm)
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub>	200	12.7(4)	7.6(8)	
	400	18(5)	12.3(1)	
	600		48.5(2)	59(2)
	800			103(4)
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	200	14.7(5)	8(8)	
	400	25.4(11)	11.5(1)	
	600		49(2)	63.4(2)
	800			116(5)
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	9.3(3)	7.5(8)	
	400	14.6(7)	11.7(1)	
	600		36.6(2)	40(22)
	800			132(3)
TiO <sub>2</sub> -pH3- HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	14.7(3)	8(8)	
	400	25(8)	5.3(6)	
	600		33.7(2)	
	800			133.3(5)
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	12.2(2)	7.6(7)	
	400	12.3(3)	7.6(6)	
	600		35.5(2)	
	800			124(5)

**Tabla 8.** Concentración de fase en las muestras en función de la temperatura de calentamiento.

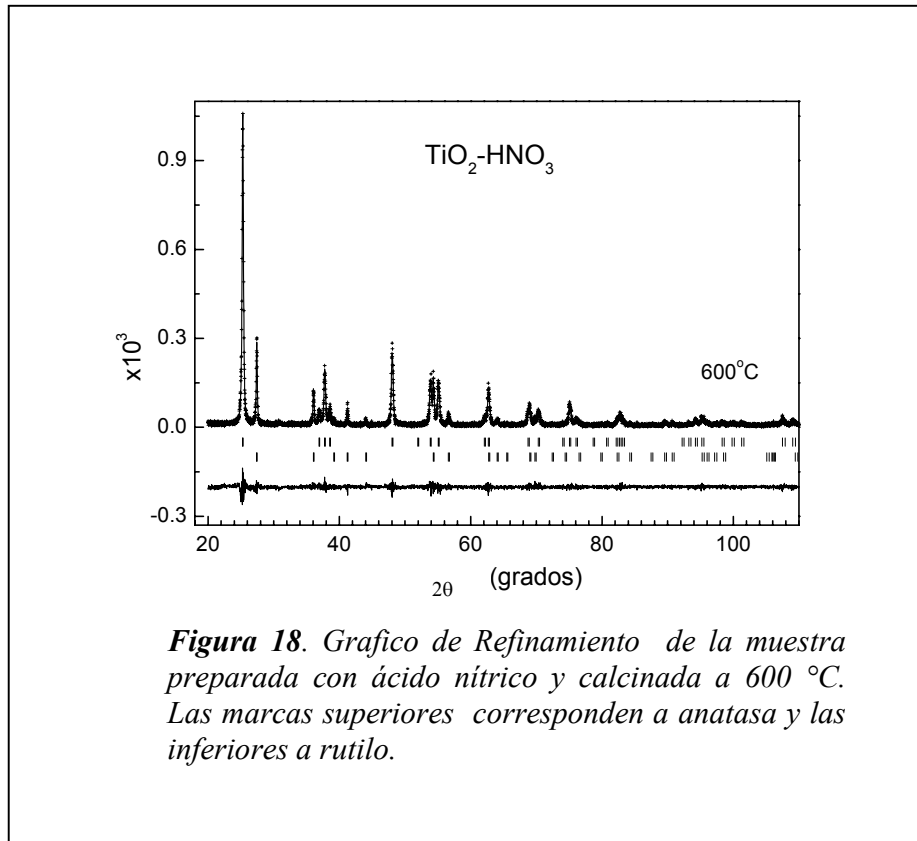
Muestra	T (°C)	Broquita % wt	Anatasa % wt.	Rutilo % wt
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub>	200	30 (7)	70 (12)	
	400	33 (4)	66 (7)	
	600		77 (2)	23 (2)
	800			100 (3)
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	200	30 (6)	70 (11)	
	400	28 (3)	72 (7)	
	600		81 (2)	19 (2)
	800			100 (3)
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	30 (10)	70 (13)	
	400	24 (6)	76 (8)	
	600		92 (3)	8 (1)
	800			100 (2)
TiO <sub>2</sub> -pH3- HNO <sub>3</sub> _(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	31 (1)	69 (1)	
	400	29 (1)	71 (27)	
	600		100 (2)	
	800			100 (3)
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	31 (1)	69 (1)	
	400	29 (1)	71 (1)	
	600		100 (2)	
	800			100 (3)



**Figura 16.** Patrones de difracción de las muestras preparadas a diferentes pHs y calcinadas a diferentes temperaturas. Las marcas de abajo corresponden a broquita; las del centro a anatasa, y las de arriba a rutilo



**Figura 17.** Patrones de difracción de rayos X de las muestra sulfatadas con sulfato de amonio y calcinada a diferentes temperaturas. Las marcas debajo de los patrones de las muestras frescas corresponden al sulfato de amonio, las marcas que están debajo de los patrones de difracción de la muestra calcinada a 400°C corresponde a broquita, las de arriba corresponden a rutilo, y las que están entre los patrones de las muestras calcinadas a 400°C y 600 °C corresponden a anatasa.



**Figura 18.** Grafico de Refinamiento de la muestra preparada con ácido nítrico y calcinada a  $600^\circ\text{C}$ . Las marcas superiores corresponden a anatasa y las inferiores a rutilo.

#### **4.3.6 Propiedades Texturales.**

De acuerdo con la clasificación de isothermas de fisisorción designadas por la IUPAC<sup>189</sup> las isothermas de adsorción-desorción mostradas en la figura 19 caen dentro de las isothermas del tipo IV cuyas dos principales características son la histéresis atribuida a la condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. Las isothermas del tipo IV se encuentran en muchos adsorbentes mesoporosos (con diámetros de poros entre 2 y 5 nm.).

Por otro lado, la histéresis que aparece en la zona de multicapa de la isoterma se asocia con condensación capilar en estructuras mesoporosas. Los tipos de histéresis pueden representar a una amplia variedad de formas de poros. En la forma H2 a la cual pertenecen nuestros tipos de histéresis, la distribución y tamaños de poros no están bien definidos. El tipo H2 es muy difícil de interpretar; en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tiene lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros en "cuello de botella"), pero ahora se reconoce que esto es una visión demasiado simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de interconexión en la red de los poros.

El método de Bunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de gases se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente usado para determinar el área de los materiales finamente divididos y porosos. En la tabla 9 se reportan las áreas y el diámetro promedio de poro de las muestras de titanía y titanía sulfatada calcinadas a 400 y 600 °C.

Los resultados muestran que el efecto de calcinación sobre las áreas BET en titanía sin sulfatar  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  disminuyen de 121 y 184  $\text{m}^2/\text{g}$  a 22 y 27  $\text{m}^2/\text{g}$  (tabla 9) respectivamente cuando se incrementa la temperatura de calcinación de 400 °C a 600 °C. Esta disminución en área se atribuye a la sinterización, lo cual conduce a la aglomeración de partículas, aumentando el tamaño de cristal, disminuye el área y aumenta el diámetro de poro.

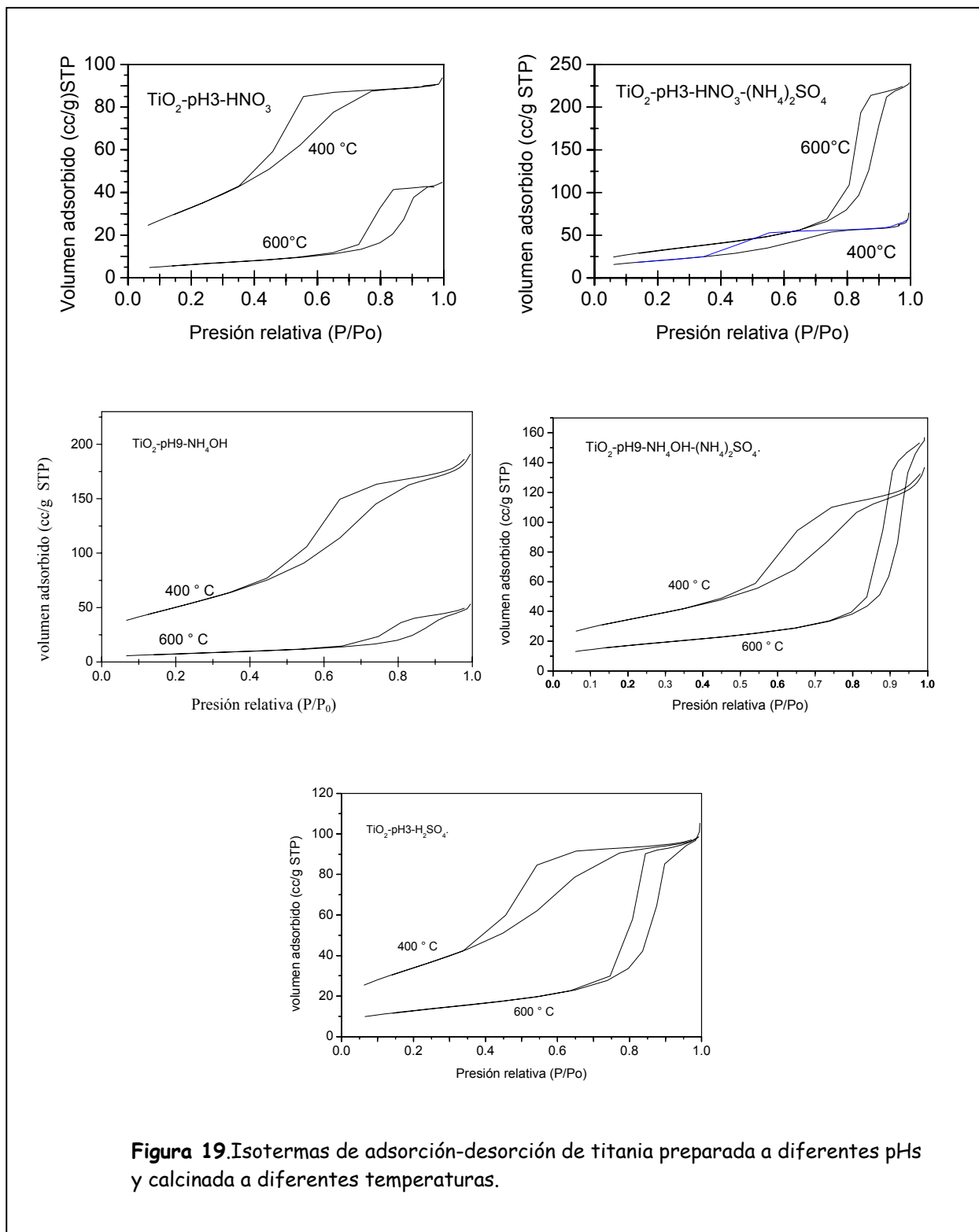
Sin embargo, en la titania sulfatada por impregnación  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  se observó un efecto contrario, el área es de 73 y 62  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente cuando las muestras son calcinadas a 400 °C, mientras que el área es de 117 y 124  $\text{m}^2/\text{g}$  (tabla 9) respectivamente cuando son calcinadas a 600 °C. Esto se puede explicar en base a dos hechos que pudieron tener lugar durante la sulfatación y la calcinación de la titania. El primer hecho es que a la temperatura de 400 °C existe sulfato de amonio mezclado con la titania, este probablemente se encuentra obstruyendo o tapando poros en la titania y por ésta razón el área es pequeña. Por el otro lado, los iones sulfato retenidos en la titania cuando esta es calcinada a 600 °C retardan la pérdida del área. Esto explica el área grande encontrada en titania sulfatada por impregnación y calcinada a 600 °C comparada con la titania sin sulfatar. En trabajos previos<sup>190</sup> se ha mostrado el reemplazamiento de algunos grupos hidroxilos originalmente presentes en muestras frescas sin calcinar y sin sulfatar por iones sulfato. Cuando la titania sulfatada es calcinada se favorece la formación de enlaces oxy y también cambia la fuerzas de los enlaces Ti-O-Ti debido a la unión de los sulfatos. Estos inhiben la sinterización y estabilizan el área resultante en las muestras durante la calcinación.

Cuando la titania es sulfatada “in situ”  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  y calcinada a 400 y 600 °C las áreas fueron de 125 y 47  $\text{m}^2/\text{g}$  (tabla 9) respectivamente, la pérdida de área se debe a la sinterización. Aunque, la pérdida de área en esta muestra no es tan drástica como la que se observó en las muestras sin sulfatar. Esto indica de nuevo que los iones sulfatos tienen un efecto sobre el área. Dalai et al.<sup>39</sup> reportaron que a una temperatura de calcinación de análisis el área en titania sulfatada aumenta cuando aumenta la concentración de sulfato. Si analizamos las muestras sulfatadas y calcinadas a 600 °C, podemos observar que el valor de mayor área corresponde a las muestras impregnadas con sulfato de amonio en comparación con la muestra sulfatada in situ. Esto se debe a que las muestras impregnadas contienen más grupos sulfato que la muestra sulfatada “in situ”, ya que el contenido de azufre en muestras impregnadas es casi el doble del contenido de azufre en la muestra sulfatada in situ (tabla 3), esto corrobora la observado por Dalai et al.



**TABLA 9.** Área-BET y diámetro de poro promedio de titanía y titanía sulfatada obtenidas a diferentes pHs y calcinadas a diferentes temperaturas.

<b>CATALIZADOR</b>	<b>Area (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -400	121	47
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -600	22.51	123
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 400	73	55
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 600	117	120
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- 400	184	62
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- 600	27	110
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 400	62	66
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 600	124	154
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 400	125	48
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 600	46.85	133



**Figura 19.** Isothermas de adsorción-desorción de titanía preparada a diferentes pHs y calcinada a diferentes temperaturas.

#### 4.3.7 Análisis de adsorción de piridina por espectroscopia FTIR.

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de adsorción en piridina en materiales sólidos ácidos, nos permite determinar cuantitativamente y diferenciar entre los diferentes tipos de sitios ácidos Lewis y/o Bronsted presentes en los materiales sólidos ácidos; así también como determinar la fuerza de estos sitios por efecto de la temperatura. Para esto se utilizan las bandas específicas que se generan en el espectro cuando la piridina en fase gas se adsorbe de diferentes formas en las muestras (tabla 10).

**Tabla 10.** Asignación de bandas IR de piridina adsorbida en materiales ácidos

Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Especie adsorbida	Tipo de sitio ácido
1445	Piridina	Lewis
1490	Piridina + ión piridonio	Lewis + Bronsted
1545	Ión piridonio	Bronsted
1576	Piridina	Lewis
1600	Piridina	Lewis
1635	Ión piridonio	Bronsted

En las figuras 20-22 se muestran los espectros generados por la adsorción de piridina en titanía sulfatada y calcinada a 400 y 600 °C: TiO<sub>2</sub>-pH3-HNO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>-pH9- NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La figura 20 corresponden a la muestra preparada con ácido nítrico e impregnada con sulfato de amonio pH3-HNO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de los espectros correspondientes a la muestra calcinada a 600 °C y de la tabla 10 se puede determinar la formación de sitios ácidos Lewis y Bronsted formados por la adición de iones sulfato a la titanía. La banda alrededor de los 1445 cm<sup>-1</sup> en estos espectros señala la presencia de piridina coordinada en sitios Lewis, otra banda a mayor energía situada a 1490 cm<sup>-1</sup> indica la presencia de sitios Lewis y/o Bronsted, debida a la vibración del anillo

piridinico. La intensidad de esta banda es más sensible a la presencia de sitios Bronsted y esta señal solo se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente forma un enlace formal.

La señal a  $1543\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de sitios tipo Bronsted en éstos materiales, ésta señal es ocasionada por iones piridonio que se forman por la transferencia de protones desde los grupos hidróxicos ácidos del material a la base orgánica utilizada como molécula prueba (piridina). Hacia mayores números de onda se encuentra otro grupo de bandas que corroboran estas asignaciones. A  $1600\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda que sigue un comportamiento idéntico con la banda  $1443\text{ cm}^{-1}$ , lo que nos permite señalarla como sitios tipo Lewis fuertes mientras que la señal a menor energía a  $1575\text{ cm}^{-1}$  se asigna a sitios Lewis débiles, por esa razón desaparece antes de los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La adsorción de piridina también nos permite determinar de manera cualitativa la fuerza de éstos sitios ácidos, si la piridina permanece adsorbida en las muestra a una temperatura mayor a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  se puede decir que los sitios ácidos formados en la titanía sulfatada son fuerte, por el contrario si la piridina permanece adsorbida hasta los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  los sitios ácidos formado en titanía sulfatada son de carácter débil.

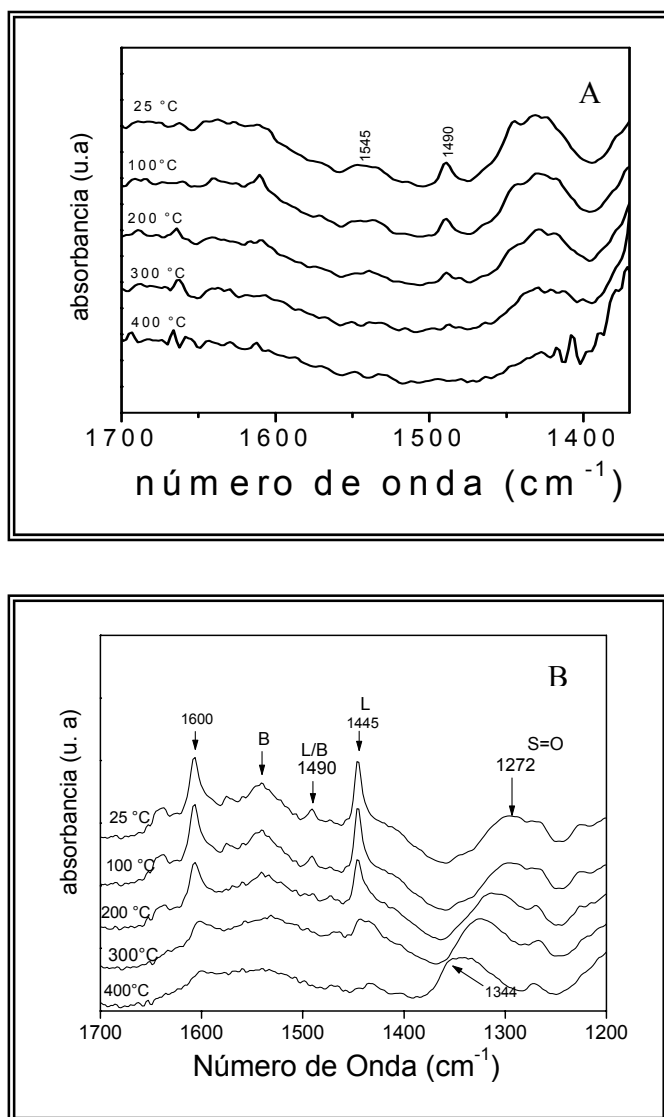
Además de las bandas correspondientes a la presencia de sitios ácidos en las muestras, se observa una banda ancha en la región de baja energía de éstos espectros, que presenta un comportamiento particular durante el análisis, se puede observar que se desplaza hacia mayores energías cuando se eleva la temperatura del sistema ( $1266\text{-}1331\text{ cm}^{-1}$ ). Esta señal está relacionada a la vibración del enlace S=O de los grupos sulfato anclados en la titanía. Morterra et al. <sup>191</sup> han estudiado este fenómeno argumentando que la presencia de moléculas básicas influyen en la estructura de los aniones superficiales, debido a su interacción con los grupos sulfato, modificando los enlaces S=O de los mismos.

En la figura 20 se presentan también los espectros de la muestra calcinada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ésta muestra presenta en general las mismas bandas anteriormente asignadas, indicando la presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted. Sin embargo, no se puede emitir que éste

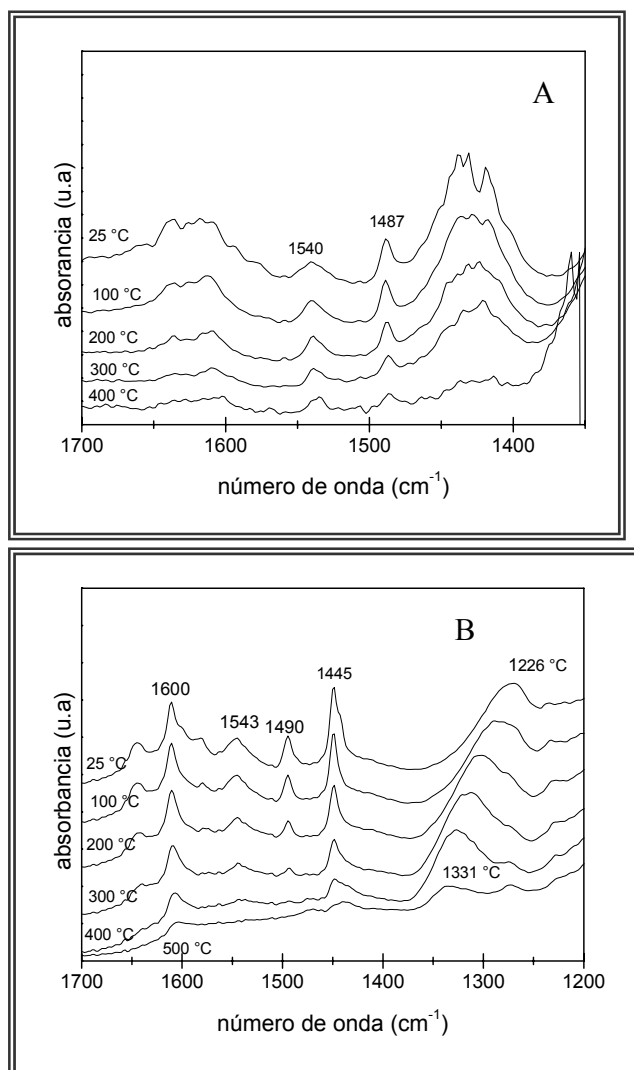
tipo de sitios pertenezcan a la titanía sulfatada, ya que en estas muestras el sulfato de amonio se encuentra mezclado con la titanía. Por lo que la zona de los espectros asignada a la piridina coordinada presenta una banda ancha que indicando una gran variedad de sitios ácidos de Lewis. El desplazamiento observado de la banda correspondiente al enlace S=O cuando la muestra esta calcinada a 600 °C no se observa claramente cuando la muestra es calcinada a 400 °C debido a la saturación de la señal por la gran cantidad de sulfatos presentes en las muestra, por esta razón los espectros de estas muestras fueron cortados a mayores longitudes de onda en comparación con los espectros de las muestras calcinadas a 600 °C.

La figura 21 corresponde a la muestra preparada con hidróxido de amonio e impregnada con sulfato de amonio  $\text{TiO}_2\text{-pH9- NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ , esta muestra tiene un comportamiento similar a la muestra preparada con ácido nítrico e impregnada. Presenta el mismo tipo de sitios Bronsted y Lewis cuando la muestra se calcina a 600 ° C al igual que cuando es calcinada a 400 ° C la presencia de sulfato de amonio no permite una clara definición de las bandas.

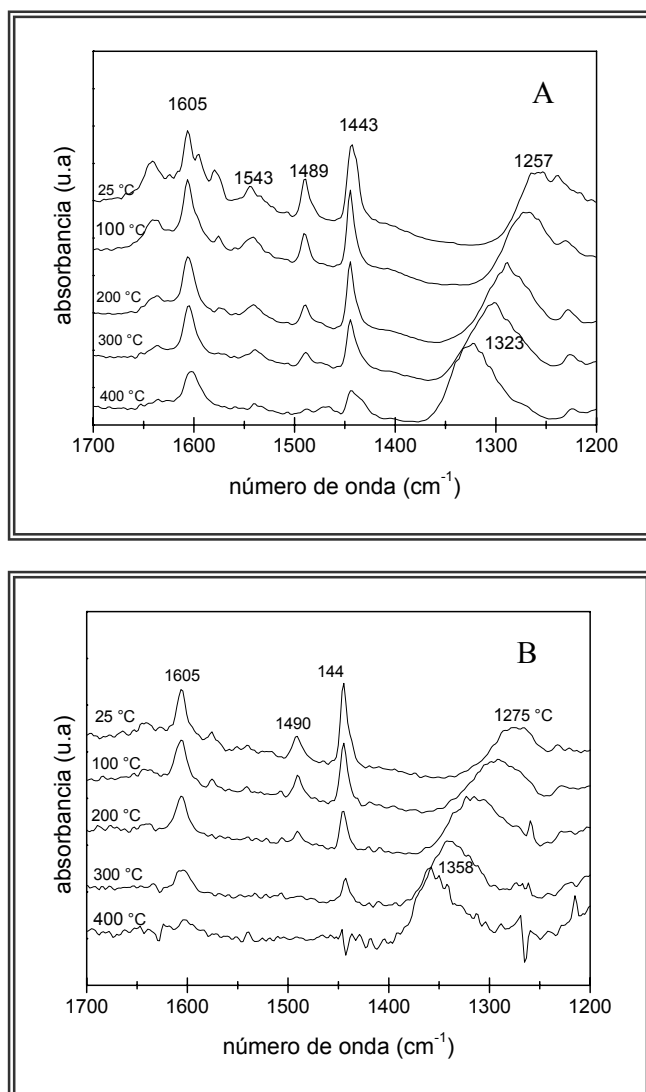
En la figura 22 se presentan los espectros de la termo-desorción de la piridina adsorbida de las muestras sulfatadas “in situ” y calcinadas a 400 y 600 ° C ( $\text{TiO}_2\text{-pH3- H}_2\text{SO}_4\text{-400}$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH3- H}_2\text{SO}_4\text{-600}$ ). Los espectros de la muestra calcinada a 400 presentan bandas afiladas bien definidas e intensas que corresponden de acuerdo a la tabla 11 a sitios ácidos Lewis y Brosted y como estas bandas se observan aún a la temperatura de 400 ° C podemos decir que los sitios ácidos son de carácter fuerte. Mientras, los espectros de la muestra calcinada a 600 ° C presentan solo sitios del tipo Lewis los cuales han desaparecido por completo cuando el proceso de desorción de piridina se lleva a cabo a 400 °C. En ambas muestras puede observarse claramente el desplazamiento de la banda ancha de menor energía correspondiente a la deslocalización del enlace S=O por efecto de la piridina.



**Figura 20.** Espectros de termodesorción de piridina de titania preparada a pH de 3 e impregnada con sulfato de amonio calcinada (A) 400 °C y (B) a 600 °C.



**Figura 21.** Epectros de termodesorción de piridina de titania preparada a pH de 9 e impregnada con sulfato de amonio calcinada a (A) 400 °C y (B) 600 °C.



**Figura 22.** Espectros de termodesorción de piridina de titania preparada a pH de 3 y sulfatada "in situ" calcinada a (A) 400 °C y (B) 600 °C.



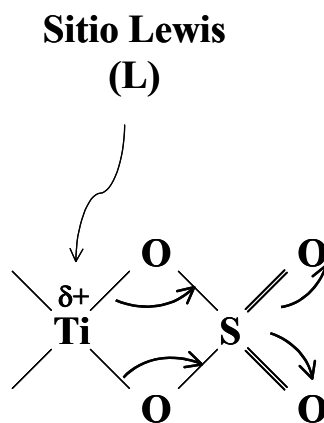
#### **4. 4.8 Descomposición del 2-propanol.**

El uso de reacciones modelo nos permite conocer sitios activos superficiales y esto conlleva a predecir por que un catalizador es mejor que otro. La reacción modelo que se empleó en este trabajo para estudiar la actividad catalítica de nuestros materiales fue la de descomposición del 2-propanol.

Cuando se probaron muestras de titanía sulfatada en la reacción de descomposición del 2-propanol los productos formados durante ésta reacción fueron el propeno, la acetona y diisopropil éter y su selectividad de formación depende del método de sulfatación y de la temperatura de calcinación de las muestras (tabla 11). De éstos resultados se puede observar que los productos obtenidos cuando en la reacción se utilizó a la muestra  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$  fueron el éter como el producto mayoritario (72.62 % mol), después en menor cantidad a el propeno (25.17 % mol) y también se observó la formación de una pequeña cantidad a la acetona (2.21% mol). La formación de acetona indica la presencia de sitios básicos en esta muestra, por lo tanto esta muestra además de poseer sitios ácidos también posee sitios básicos. Cuando se probó a la misma muestra pero calcinada a  $600^\circ\text{C}$  los productos formados fueron solo el diisorpoil éter en mayor cantidad (77.93 % mol) y en menor cantidad al propeno (22.07 % mol). Esto indica que esta muestra posee solo sitios ácidos.

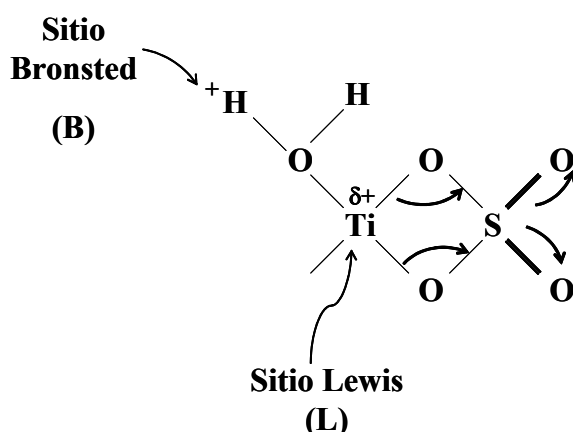
Cuando se probaron la muestras impregnadas y calcinadas a  $400^\circ\text{C}$   $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  se obtienen como únicos productos al propeno y acetona. La cantidad de acetona formada que fue del 20 y 18 % mol respectivamente para cada muestra, indica una gran cantidad de sitios básicos en estas muestras. Probablemente, estos sitios ácidos provienen del sulfato de amonio y que los grupos amonio estén actuando como centros básicos. Cuando esta muestra se calcinan a  $600^\circ\text{C}$  los productos formados fueron el propeno en mayor cantidad (70.05y 87.32 % mol) y el diisopropil éter (29.95 y 12.68 % mol) respectivamente

Al comparar los resultados obtenidos entre las muestras calcinadas a 600 °C (muestras que presentan solo acidez) se puede observar que los únicos productos de reacción que se obtuvieron fueron el propeno y el diisopropil éter. Se observa un comportamiento contraste entre la muestra sulfatada “in situ” y las muestras impregnadas. En la muestra sulfatada “in situ”  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-600}$  la selectividad hacia el la formación del diisopropil éter fue mayor que para la formación de propeno, mientras que en muestras impregnadas el resultado es inverso, la selectividad hacia la formación de propeno es más grande que la selectividad hacia la formación del diisopropil éter. De esto, podemos inferir que la única diferencia entre estas muestras es la manera como fueron sulfatadas. Por lo tanto, esto sugiere que los iones sulfatos se enlazaron de diferente forma en cada muestra dependiendo del método de sulfatación que se utilizó. Por otro lado, la literatura indica que es necesaria la presencia de especies sulfatos con enlaces covalentes S=O en las superficie de los óxidos para formar superacidez<sup>13</sup>, sugiriendo que los centros ácidos Lewis son sitios asociados al catión metálico<sup>192</sup> y que la fuerza ácida se refuerza enormemente debido al efecto de inducción electrónico del enlace S=O en el complejo formado. Como se muestra en el esquema 8.



Otros autores sugieren<sup>192, 193</sup> que los sitios Lewis y Bronsted (esquema 9) son generados a partir de moléculas de agua adsorbidas y que son las responsables para la actividad catalítica.

Nosotros recapturamos los esquemas 8 y 9 para proponer un mecanismo para la reacción de descomposición del isopropanol tomando en cuenta que el esquema 8 corresponde a la titania sulfatada “in situ”  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-600}$  y el esquema 9 corresponde a las titanias impregnadas con sulfato de amonio  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-600}$  y  $\text{TiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-600}$ .

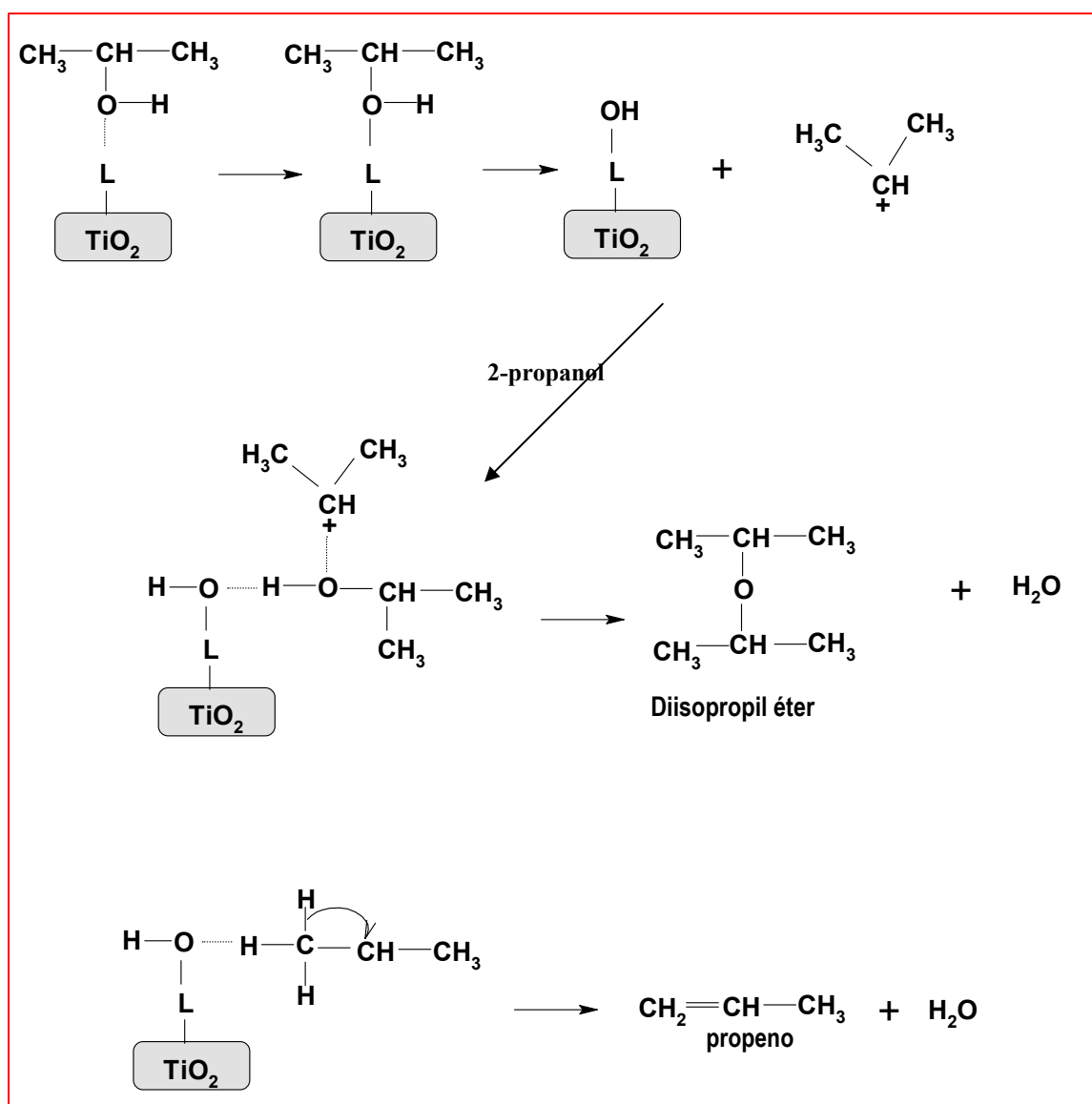
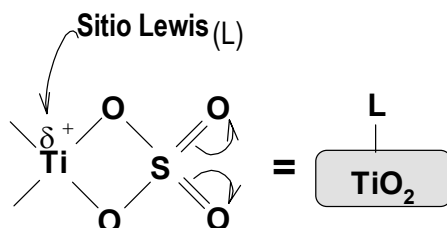


Esquema 9

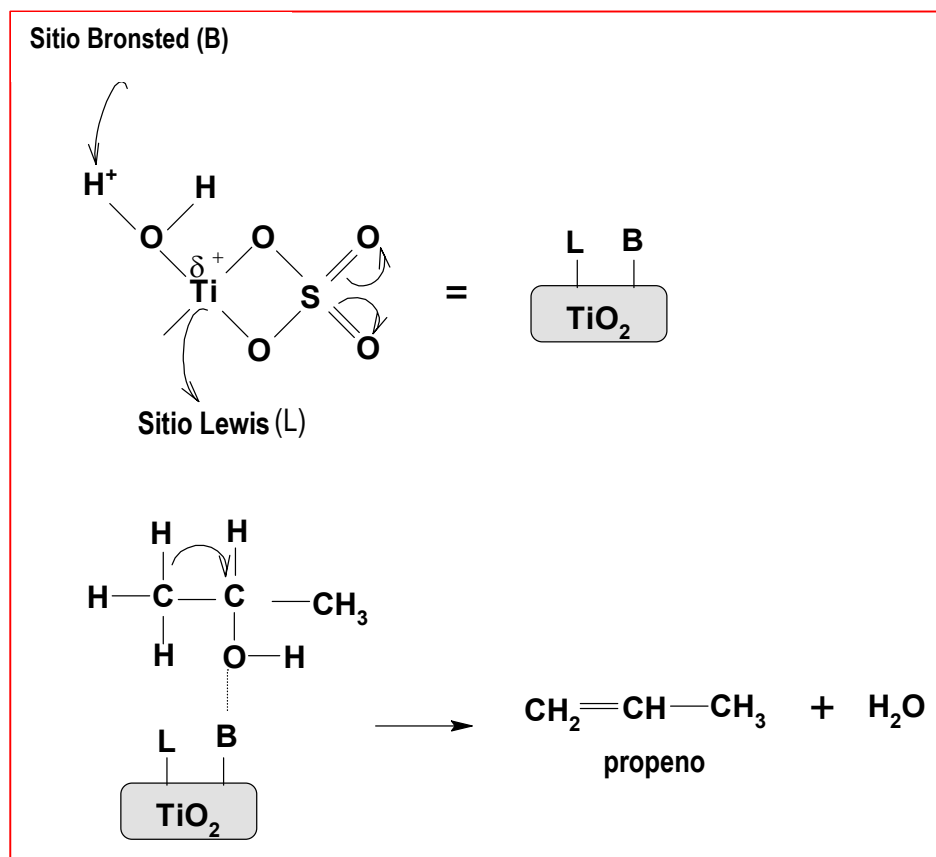
En general esta reportado que los sitios ácidos son los responsables para la actividad de deshidratación del 2-propanol para obtener como productos al propeno y al diisopropil éter. Un mecanismo E1 es sugerido para la reacción de deshidrogenación donde solo sitios ácidos son involucrados. Con el esquema 10 se explica la formación de propeno y diisopropil éter en sitios ácidos Lewis.

Mientras que con el esquema 11 se explica la formación de propeno y DIPE sobre titanias impregnadas con sulfato de amonio. En estos materiales es favorecida la formación de propeno por que fueron identificados sitios ácidos Lewis y Bronsted.

En la figura 23 se muestra la conversión de 2-propanol en función del tiempo, en la cual se observa que prácticamente los catalizadores no se desactivan durante el periodo de evaluación.



**Esquema 10.** Mecanismo propuesto para la descomposición del 2-propanol sobre la muestra  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  calcinada a  $600^\circ\text{C}$ .



**Esquema 11.** Mecanismo propuesto para la descomposición del 2-propanol sobre muestras de titania impregnadas con sulfato de amonio y calcinadas a 600°C.

**Tabla 11.** Resultados catalíticos de la reacción de descomposición del 2-propanol.

Catalizador	Conversión* (% mol)	ra 10 <sup>-6</sup> (mol/seg.gr)	Kd	Selectividad (% mol)		
				C <sub>3</sub> =	acetona	DIPE
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	5.33	3.439		25.17	2.21	72.62
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	5.76	3.71		22.06	0.00	77.93
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	97.31	6.281		81.93	18.07	0.00
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH- (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	6.92	4.465		87.32	0.00	12.67
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	95.38	6.01		79.64	20.36	0.00
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	6.82	4.403		70.05	0.00	29.95

Temperatura de reacción 150 ° C, (\*) medidos a 15 minutos de reacción, 0.1 g de catalizador, C<sub>3</sub>= propeno,

DIPE (diisopropil éter)

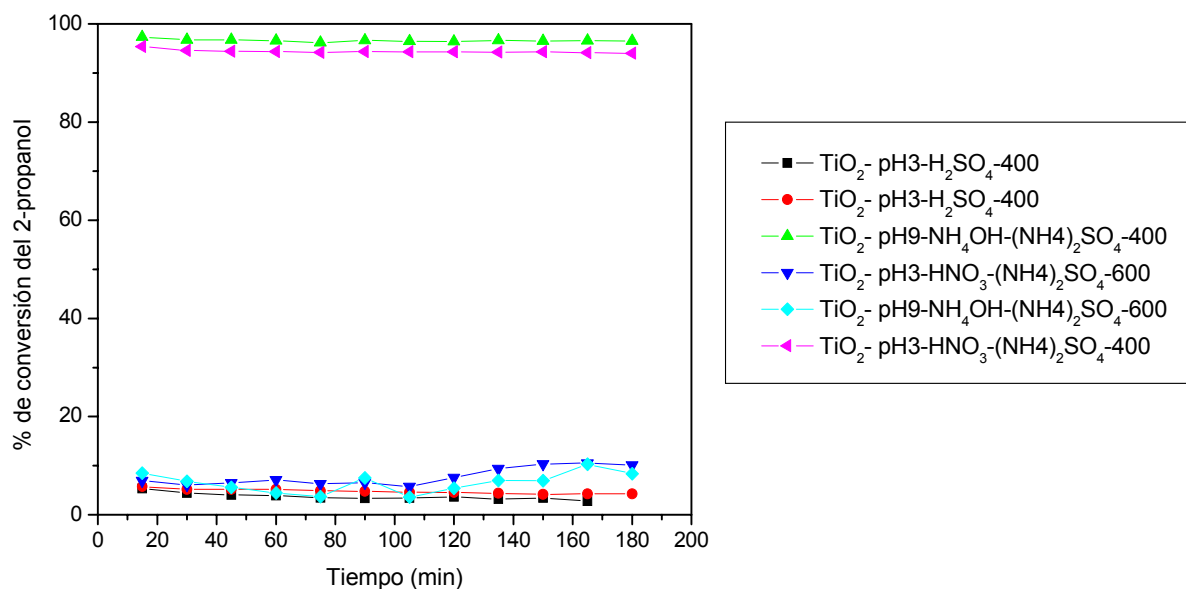


Figura 23. Conversión de 2-propanol en función del tiempo de análisis.

#### 4. 5. 9 Espectroscopia UV-VIS.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  sulfatada se obtuvieron a partir de los espectros de UV-VIS y mediante la ecuación  $\alpha(h\nu)=A (h\nu-E_g)^{m/2}$  (194), donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón, para una transición directa de bandas  $m= 1$  y si  $\alpha=0$ . Despejando  $E_g$  tenemos que:

$$\begin{aligned}0 &= A(h\nu - E_g)^{1/2} \\0 &= A^2(h\nu - E_g) \\0/A^2 &= h\nu - E_g \\ \underline{E_g} &= h\nu\end{aligned}\tag{11}$$

Si  $\nu=c/\lambda$ ; sustituyendo en (11) obtenemos:

$$E_g = hc/\lambda\tag{12}$$

$h$  = es la constante Plack ( $6.63 \times 10^{-34}$  J s)

$c$  = velocidad de la luz ( $2.998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

En la práctica, para obtener el valor de  $\lambda$  lo que se hace es la extrapolación de una línea recta hacia el eje de las abscisas cuando esta pase a través de los puntos cuando hay un punto de inflexión en la absorbancia, como se observa en la figura 24. Cuando la extrapolación coincide con el eje de las abscisas, que pasa por los puntos experimentales, donde el ascenso en la absorbancia es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas  $\alpha=0$  y así determinamos el valor de  $\lambda$ .



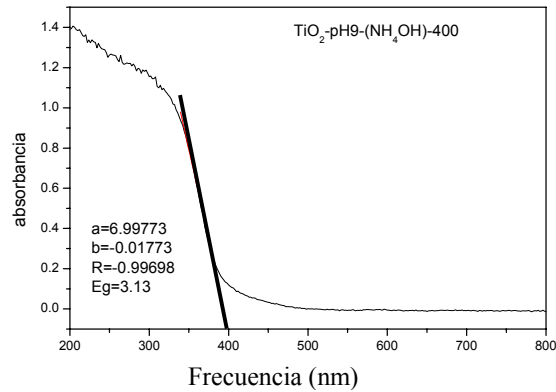


Figura 24. Espectros de UV-VIS.

Para obtener el valor  $\lambda$  realizamos una regresión lineal con el programa de ORIGIN en el intervalo donde se traza la línea en el espectro y esta línea entonces tiene la siguiente forma:

$$\text{absorbancia} = a + b\lambda$$

$$\text{Si absorbancia} = 0$$

$$0 = a + b\lambda$$

$$b\lambda = -a$$

$$\lambda = -a/b \quad (13)$$

sustituyendo (13) en (12) obtenemos:

$$E_g = hc/(-a/b)$$

Para obtener  $E_g$  en eV

$$E_g = 1240/(-a/b)$$

Los espectros de UV-VIS experimentales se muestran en la figura 25 y los valores de  $E_g$  se reportan en la tabla 12.

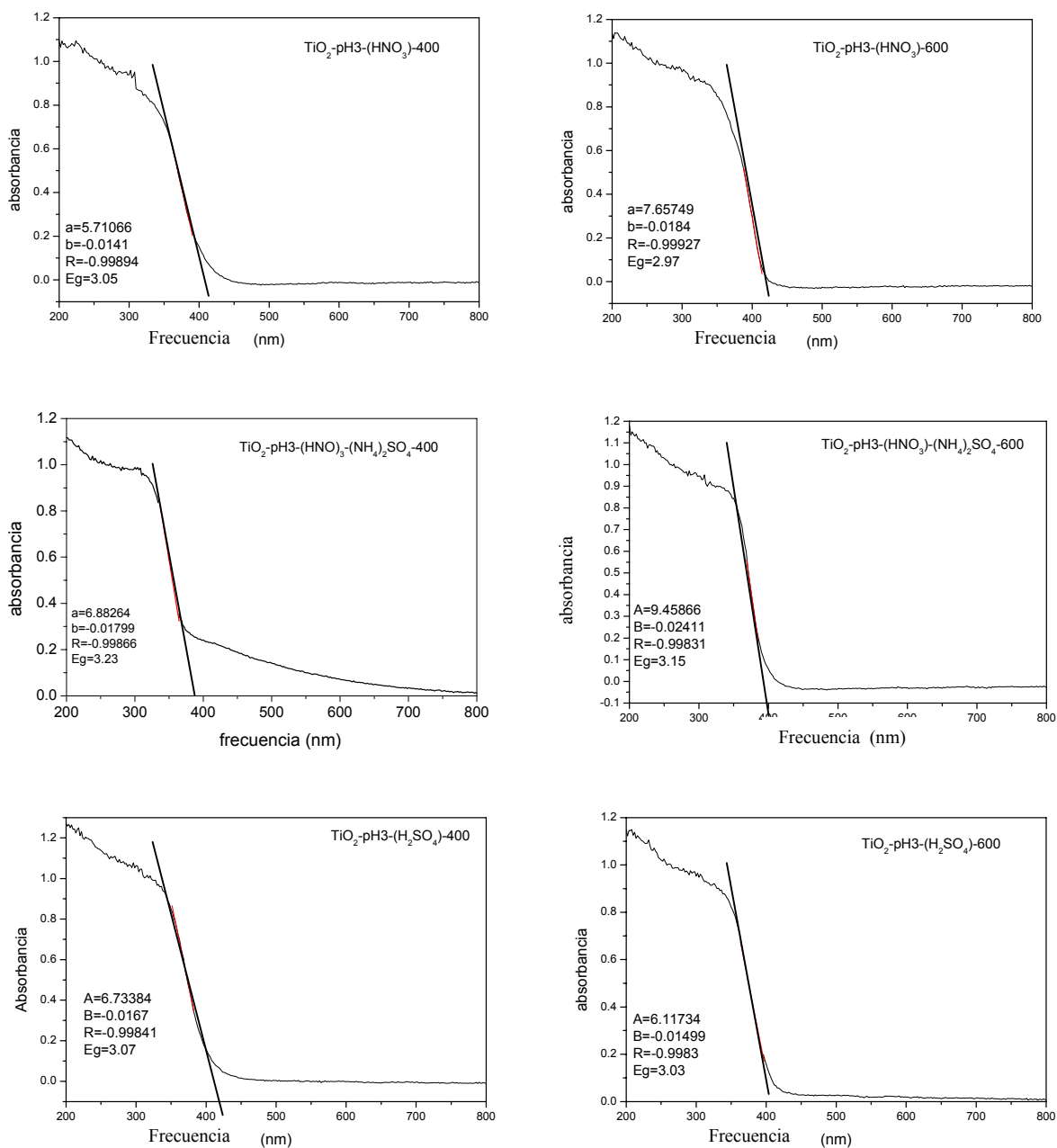
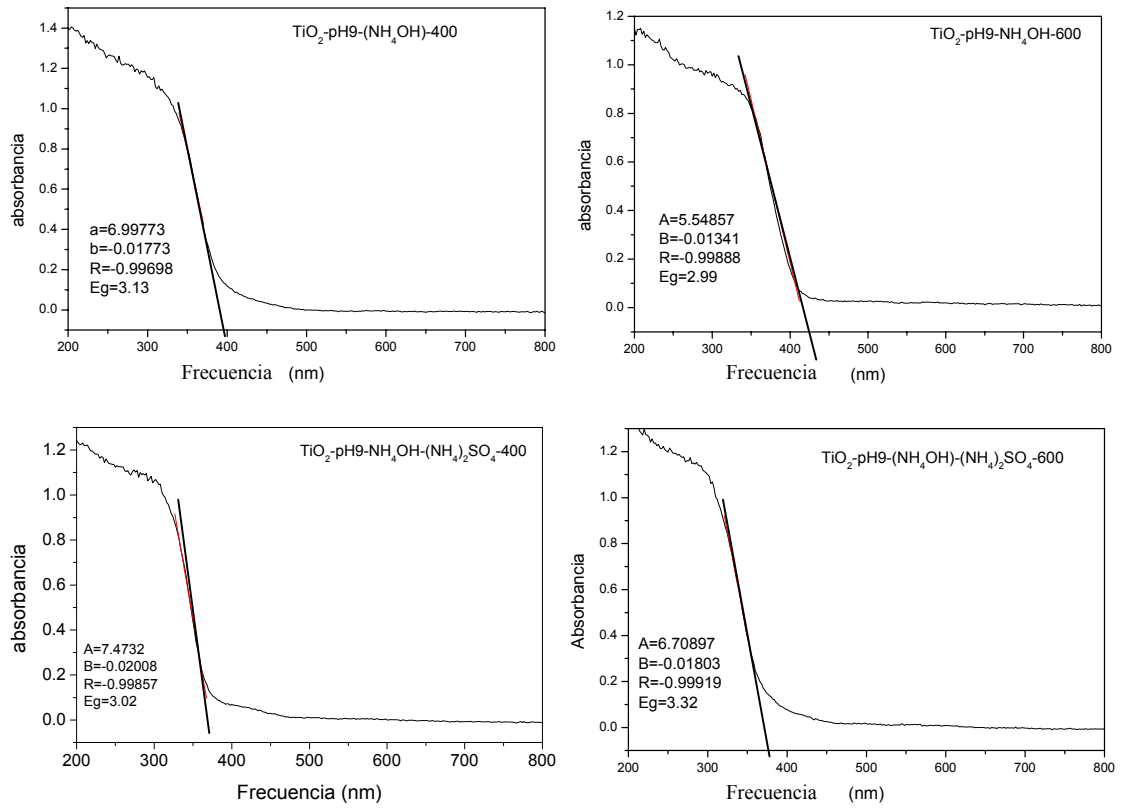


Figura 25. Espectros de UV-VIS de titanía y titanía sulfatada preparadas a diferentes pHs y calcinadas a 400 y 600 °C.



**Figura 25.** Espectros de UV-VIS de titania y titania sulfatada preparadas a diferentes pHs y calcinadas a 400 y 600 °C.

**Tabla 12.** Eg (energía de banda prohibida) calculada en electrón-volts para titanía y titanía sulfatada calcinada a 400 y 600 °C

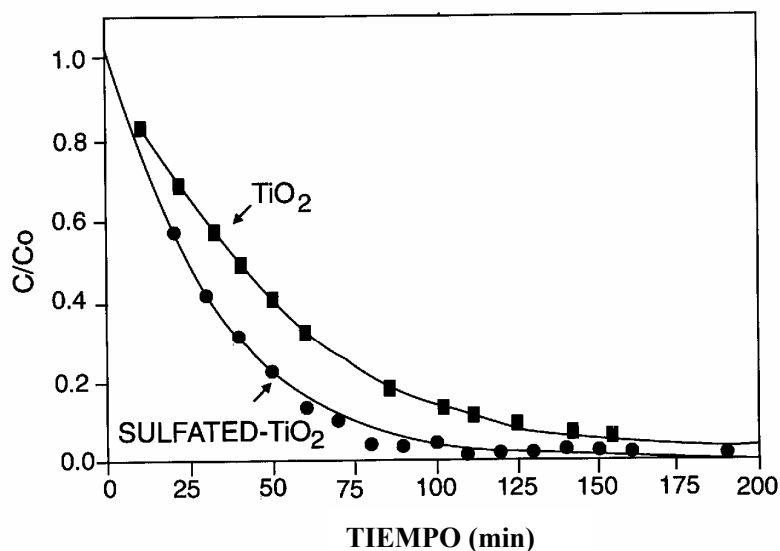
CATALIZADOR	Eg (eV)
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -400	3.02
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -600	2.93
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	3.13
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	3.09
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-400	3.09
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-600	2.95
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	3.02
TiO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	3.32
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	3.02
TiO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	2.98

De estos resultados podemos observar que la Eg tiende a disminuir conforme aumentamos la temperatura de calcinación excepto para la muestra preparada a pH 9 y sulfatada con sulfato de amonio. Las Eg en las muestras sulfatadas son ligeramente mayores que las muestras no sulfatadas. En general todos estos valores están cercanos a el valor de 3.0 eV reportados para titanía.

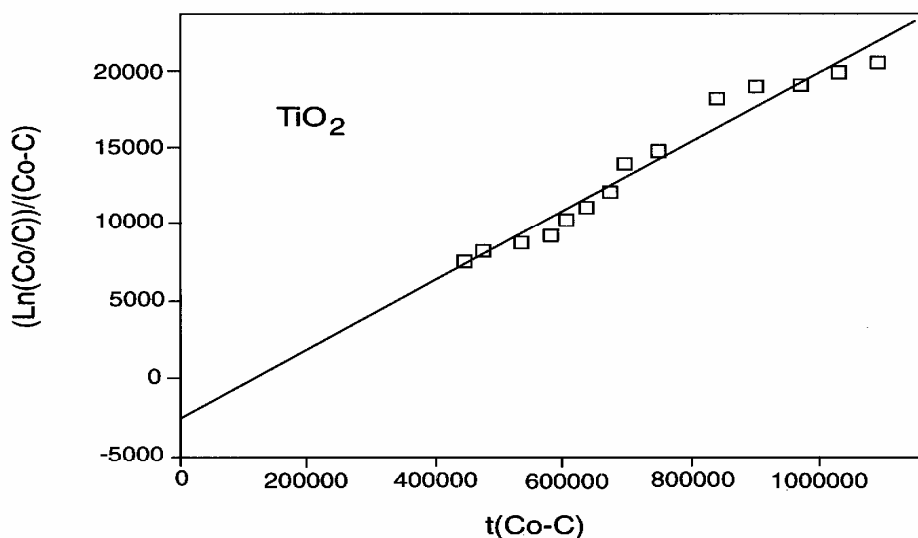
Cuando el  $\text{TiO}_2$  se prepara estequiometricamente, éste presenta propiedades dieléctricas por lo tanto no se puede usar como un fotocatalizador. Sin embargo, sus propiedades eléctricas y fotocatalíticas cambian cuando se dopa con otras especies, éstas especies hacen que se formen niveles de energía en la zona de la banda prohibida que permiten que los electrones se muevan con más facilidad de una banda a otra y se lleve a cabo la formación de carga (electrones y huecos). Por otro lado, No obstante, que es esencial que se requiere de una  $E_g$  adecuada para que se obtenga una catálisis eficiente, existen otros factores pueden tener gran influencia en la eficiencia catalítica como son el área superficial, la morfología del catalizador, la capacidad de absorción y el tamaño de partícula<sup>195</sup>.

#### 4. 3. 10. Estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-Dinitroanilina (2,4-DNA).

En previo estudio se realizó la degradación de la 2,4-DNA en función del tiempo en ausencia de catalizador y se observó que no hay cambios significativos, por lo que en este trabajo se asume que la radiación UV no presenta un efecto en la degradación de la 2,4-DNA. Sin embargo, cuando se utilizan los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ , estos si presentan degradación sobre el compuesto orgánico como lo indican los resultados de la gráficas 26y 27 donde se presentan las cinéticas de degradación de la 2,4-DNA en función del tiempo. Pusimos como ejemplo de una grafica que compara los resultados obtenidos entre una muestra sulfatada y otra sin sulfatar.



**Figura 26.** Descomposición de la 2,4-dinitroanilina en función del tiempo para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  sulfatada calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 27.** Presentación grafica del modelo de Langmuir-Hinselwood para la descomposición de la 2,4-dinitroanilina en  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

En la tabla 13 y 14 se enlistan los resultados fotocatalíticos de muestras de titanía y titanía sulfatada calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . En la tabla 13 se reportan los resultados obtenidos cuando se utilizaron muestras preparadas a pH3. De ésta tabla se puede observar que las muestras preparadas a pH 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  y calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  presentan una reactividad aparente, una velocidad de reacción aparente y un periodo de vida media de la degradación de la 2,4-DNA similar, sin embargo la diferencia radica en las constantes de adsorción, donde la muestra  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-400}$  presenta una constante de adsorción aparente mas grande que la muestra  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , lo que indica que el compuesto orgánico se adsorbe más fuerte sobre la superficie del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-400}$ .

Cuando el  $\text{TiO}_2$  se impregna con sulfato de amonio (muestra  $\text{TiO}_2\text{-pH3-HNO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-400}$ ) éste presenta una mejor degradación de la 2,4-DNA comparado con las muestras anteriores. En éste catalizador, la constante de adsorción es mucho mas grande que en las muestras anteriores al igual que la reactividad aparente, aunque la constante de velocidad aparente es del mismo orden que en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4\text{-400}$  y

TiO<sub>2</sub>-pH3-HNO<sub>3</sub>-400. Estos resultados concuerdan con Linsebigier y col.<sup>196</sup> que indican que la degradación fotocatalítica del compuesto orgánico se lleva a cabo más fácilmente en especies que están adsorbidas en la superficie del catalizador debido a que se lleva a cabo mas rápidamente la transferencia de los electrones o huecos desde el catalizador hacia el compuesto orgánico.

Cuando las muestras se calcinan a 600°C, los resultados muestran que la degradación de la 2,4-DNA es mayor en esta muestra que en las muestras calcinadas a 400°C. Se observa que las velocidades de reacción se mantienen en el mismo orden pero las constantes de adsorción aparente disminuyen, excepto para la muestra TiO<sub>2</sub>-pH3-HNO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-400 donde sucede un efecto contrario. Estos resultados podrían estar relacionados con la disminución de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los catalizadores calcinados a 600°C comparados con los calcinados a 400°C, dado que se necesitaría suministrar menor energía para generar los pares electrón-hueco en el catalizador y estos puedan migrar a la superficie del catalizador como lo muestra la siguiente reacción:



Donde las especies cargadas, cuando están en la superficie del catalizador pueden reaccionar con las especies adsorbidas en él, llevándose a cabo las siguientes reacciones redox:



En este caso estarían en juego varios factores para que se lleve a cabo la degradación fotocatalítica: por un lado una rápida activación del catalizador con la radiación UV, por otro lado una adsorción mas efectiva por parte del compuesto orgánico



sobre la superficie del catalizador y finalmente los grupos OH que se encuentran en la superficie del catalizador para formar los radicales •OH.

**Tabla 13.** Resultados de los estudios de actividad fotocatalítica de las muestras de TiO<sub>2</sub> preparadas a pH3. k<sub>2</sub> es la constante de adsorción aparente, k<sub>1</sub> es la constante de velocidad aparente, k<sub>1</sub>\*k<sub>2</sub> es la reactividad aparente y t<sub>1/2</sub> es el tiempo de vida media.

CATALIZADOR	(k <sub>2</sub> )	(k <sub>1</sub> )	(k <sub>1</sub> *k <sub>2</sub> )	t <sub>1/2</sub> (min)
TiO <sub>2</sub> - pH3-HNO <sub>3</sub> -400	12775.7	5.1E-06	0.0646	26.8
TiO <sub>2</sub> - pH3-HNO <sub>3</sub> -600	10729.5	8.9E-06	0.0952	18.2
TiO <sub>2</sub> - pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	22134.2	3.7E-06	0.0825	21.0
TiO <sub>2</sub> - pH3-HNO <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	25676.0	5.4E-06	0.1377	12.5
TiO <sub>2</sub> - pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	11010.3	5.98 E-06	0.0658	26.3
TiO <sub>2</sub> - pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	8905.2	8.7E-06	0.0773	22.4

En la Tabla 14 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados a pH 9 sin impregnar con sulfato de amonio (TiO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH) e impregnados con esta sal (TiO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) calcinadas a 400°C y 600°C. En esta tabla se observa que las constantes de velocidad aparente son un orden de magnitud mas grandes que las muestras preparadas a pH 3, sin embargo las constantes de adsorción aparentes son mucho mas pequeñas que los catalizadores preparados a pH 3, lo que da como resultado una reactividad aparente pequeña y un tiempo de vida media en la degradación de la 2,4-DNA más grande excepto para la muestra impregnada con sulfato de amonio (TiO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en la cual se observa una mejor degradación, lo cual podría ser debido a una mejor adsorción del compuesto orgánico y pudiese formar un

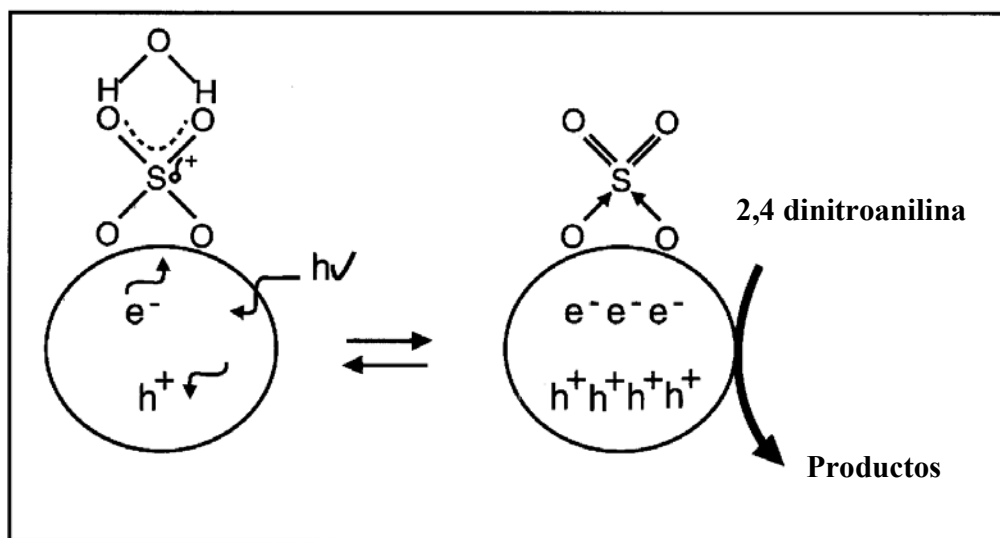
complejo probablemente sobre los grupos sulfato que se encuentran en la superficie del TiO<sub>2</sub>, esto aunado a que en los tratamientos térmicos se presenta una pérdida parcial de los grupos sulfatos, ocasionando que la orientación del grupo sulfato sobre la fotodegradación se vea afectado. También se observa que la degradación de la 2,4-DNA aumenta cuando se realiza el estudio con las muestras calcinadas a 600°C.

**Tabla 14.** Resultados de los estudios de actividad fotocatalítica de las muestras de TiO<sub>2</sub> preparadas a pH9.

CATALIZADOR	(k2)	(k1)	(k1*k2)	t <sub>1/2</sub> (min)
TiO <sub>2</sub> - pH9-NH <sub>4</sub> OH-400	4661.13	1.08E-05	0.05055	34.3
TiO <sub>2</sub> - pH9-NH <sub>4</sub> OH-600	2772.09	2.06E-05	0.0570	30.4
TiO <sub>2</sub> - pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -400	11474.57	1.18E-05	0.1362	12.7
TiO <sub>2</sub> - pH9-NH <sub>4</sub> OH-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -600	5617.65	1.99E-05	0.1116	15.5

Haciendo una correlación entra las fases y la fotoactividad podemos deducir que las muestras sulfatadas y calcinadas a 600 °C presentan mejor actividad catalítica debido a que estas muestras contienen los más altos porcentajes de la fase anatasa y esta reportado que la fase anatasa presenta mucho mejor actividad que la fase rutilo y broquita<sup>197</sup>. Por otro lado, Se ha reportado que los metales de transición soportados en TiO<sub>2</sub> juegan el papel de atrapadores de electrones mejorando el proceso de oxidación, evitando la recombinación de electrones y huecos formados por irradiación UV<sup>198</sup>. En titanía sulfatada los enlaces O=S=O anclados a la superficie parece que juegan el mismo papel. Cuando los sulfatos se encuentran en un medio acuoso el enlace S=O se polariza al coordinar agua, dando como resultado una especie donde el azufre tiene una deficiencia de electrones (esquema 12). Este esquema es un modelo que muestra como ocurre la polarización. Así los iones sulfatos ayudan en la transferencia y separación de electrones y huecos fotoinducidos. La

polarización del enlace S=O por coordinación de agua juega un papel esencial en la en la alta fotoactividad de titania sulfatada.



**Esquema 12.** Modelo que explica el papel que juegan los iones sulfato en la fotoactividad de titania sulfatada.

#### **4. 4 CONCLUSIONES.**

Los estudios de espectroscopia FTIR indican que los dos métodos utilizados de sulfatación nos permiten introducir iones sulfato a la titanía. De los dos métodos, el sol-gel tiene mayor ventaja ya que nos permite introducirlos desde el inicio de la síntesis, mientras que el método de sulfatación por impregnación se necesita unas temperaturas alrededor de los 500 °C para descomponer al sulfato de amonio y que los iones sulfatos queden anclados en la titanía.

De acuerdo al análisis termogravimétrico podemos concluir que la pérdida de peso por debajo de los 300 °C se debe a la eliminación de agua, alcohol y deshidroxilación de las muestras. También existe una pérdida gradual de iones sulfato por efecto de la temperatura de calcinación, pero aun así los sulfatos retenidos son más estables en titanía sol-gel (“in situ”) que en la titanía impregnada, ya que el intervalo de pérdida de peso debida a la salida de los iones sulfato en la muestra prepara “in situ” fue de 600-700 °C, mientras que la pérdida de peso debida a la salida de los grupos sulfato en las muestras impregnadas fue de entre 550-650 °C.

Por los resultados del contenido de azufre en las muestras podemos concluir que los iones sulfato no son estables térmicamente, pues al aumentar la temperatura de calcinación se observa que disminuye la cantidad de azufre en las muestras cuando son calcinadas de 400 a 600 °C, esta pérdida de azufre se debe a la salida de los iones sulfato de las muestras.

El análisis por espectroscopia FTIR realizado en muestras calcinadas a 400 y 600 °C indican que la coordinación de agua a través de los sulfatos se debe a la formación de sitios muy reactivos formados entre la titanía y el sulfato, proponemos que las especies que se forman entre ellos es la de un complejo quelante bidentado.

Se obtuvieron materiales de titanía compuesta de cristalitos manométricos, éstos cristalitos fueron identificados por estudios de rayos X y sus tamaños fueron menores de 50 nm cuando las muestras fueron calcinados a 600 °C: Cuando las muestras son calcinadas a 800

°C el tamaño de cristal en todas las muestras es mayor de los 100 nm. Las fases cristalinas en titanía y titanía sulfatada dependen de la temperatura de calcinación y del método de preparación. La anatasa y la broquita fueron las fases obtenidas en todas las muestras frescas y continuaron presentes hasta una temperatura de calcinación de 400 °C. Los iones sulfato estabilizan la fase anatasa cuando las muestras son calcinadas a 600 °C, siendo el método de impregnación el mejor método para obtener titanía al 100 por ciento en su forma anatasa. En todas las muestras calcinadas a 800 °C la única fase obtenida fue rutilo. Los iones sulfatos también impiden el crecimiento del tamaño de cristal de anatasa y broquita estabilizando la fase anatasa, que al aumentar la temperatura mayor a 600 °C junto con la pérdida de iones sulfato de su estructura se transforma a rutilo, produciendo un gran número de vacancias que favorecen la difusión de los átomos y por consecuencia el crecimiento de los cristallitos de rutilo.

Del análisis de textura podemos concluir que la pérdida de área cuando las muestras son calcinadas de una temperatura de 400 °C a una temperatura de 600 °C se debe a la sinterización. Los iones sulfatos tienen un efecto positivo sobre la pérdida de área, ya que se observan áreas grandes en muestras sulfatadas y calcinadas a 600 °C. Pero el área en estas muestras depende del contenido de iones sulfato, siendo las muestras impregnadas las que contienen mayor cantidad de azufre y por lo tanto más grupos sulfato y como consecuencia mayor área.

La adsorción de piridina en las muestras indican que los iones sulfato generaron acidez del tipo Bronsted y Lewis. La cantidad y el tipo de estos sitios dependen del método de sulfatación y de la temperatura de calcinación. Cuando la titanía es impregnada con sulfato de amonio y calcinada a 400 °C se identifican sitios ácidos Lewis y Bronsted, que no son tan claros debido a la interferencia del sulfato de amonio, pero estos sitios son más claros cuando la titanía es calcinada a 600 °C. La titanía sulfatada “in situ” y tratada térmicamente a 400 °C posee sitios Bronsted y Lewis, pero cuando se calcina a 600 °C se identificó la presencia de solo sitios ácidos Lewis. En ambas muestras sulfatadas “in situ”

los sitios ácidos son sitios ácidos fuertes y estables a una temperatura de 400 °C, lo que indica que el método sol-gel es una buena alternativa para dispersar iones sulfato.

Los resultados de la reacción de descomposición del 2-propanol indican que la selectividad depende del método de sulfatación. Los productos de reacción fueron propeno, diisopropil éter y acetona indicando la presencia de sitios ácidos y básicos en la titanía sulfatada. En muestras calcinadas a 400 °C la formación de acetona indica que estas muestras poseen sitios ácidos y básicos. Cuando las muestras son calcinadas a 600 °C, en muestras impregnadas la selectividad es mayor hacia la formación de propeno y en menor cantidad hacia la formación del éter (diisopropil éter) mientras que en muestras sulfatadas “in situ” la selectividad es más grande la formación del éter que la del propeno. En estas muestras no se observó la formación de acetona lo cual indica solo la presencia de sitios ácidos Bronsted y/o Lewis. La alta selectividad hacia la formación del diisopropil éter fue originada en muestras con sitios ácidos de Lewis, mientras que la formación de propeno se favoreció con sitios ácidos Bronsted y Lewis.

Los valores de  $E_g$  obtenidos por espectroscopia UV-VIS son ligeramente más grandes para muestras sulfatada que para muestra sin sulfatar, sin embargo todos los valores de  $E_g$  se encuentran alrededor del valor de 3.0 eV reportado para la titanía.

Los resultados de la actividad fotocatalítica obtenidos durante la reacción de descomposición de la molécula 2,4-dinitroanilina indican, mejor fotoactividad en muestras calcinadas a 600 °C que en muestras calcinadas a 400 °C. Se obtuvo mejor fotoactividad cuando se utilizaron muestras sulfatadas que cuando se usaron muestras sin sulfatar. Entre las muestras sulfatadas, las impregnadas mostraron mejor fotoactividad. Aunque, no se observó un efecto sobre la disminución de el valor de la  $E_g$  de los iones sulfato, estos si presentaron un efecto en la actividad fotocatalítica. El efecto de los iones sulfatos fue la de retardar la recombinación de cargas electrones-huecos, debido a que éstos iones juegan el papel de atrapadores de electrones permitiendo que las cargas positivas quedaran libres y reaccionaran con la molécula orgánica. La mejor fotoactividad se obtuvo cuando se utilizó a la titanía en forma anatasa.

V.

TITANIA-HETEROPOLIACIDOS.

(TiO<sub>2</sub>/HPAs)

## 5.1 INTRODUCCION.

Los heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores, han sido estudiados simultáneamente tanto en catálisis homogénea como heterogénea<sup>199, 200</sup>. Su importancia, su caracterización y sus propiedades están reportadas en la literatura a partir de las dos décadas pasadas<sup>201-206</sup>. Los HPAs tienen dos grandes ventajas como catalizadores, por un lado tienen una acidez Bronsted muy fuerte y por el otro son oxidantes muy eficientes. Sus propiedades ácido-base y redox pueden variar al cambiar su composición química. Los HPAs sólidos poseen una estructura iónica, teniendo como estructura básica muchas unidades móviles de heteropolianiones y contracationes ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , etc). Esta estructura manifiesta una movilidad protónica extremadamente grande y una fase “seudoliquida”. Los HPAs son muy solubles en solventes polares y poseen una gran estabilidad térmica en estado sólido<sup>43</sup>.

### 5.1.1. Heteropoliácidos. Estructura.

Los HPAs son polioxometales compuestos de polianiones que tienen como estructura básica unitaria un octaedro formada por enlaces metal-oxígeno<sup>207,45</sup>. La primera estructura caracterizada y la mejor conocida de éstas es la Keggin, heteropolianión típicamente representado con la fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ , donde X es el átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc.), x es su estado de oxidación, y M es el ión metálico ( $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ). Los iones  $M^{6+}$  se pueden sustituir por otros iones metálicos como  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . El anión Keggin está compuesto de un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por 12 octaedros metal-oxígeno  $MO_6$ . Los octaedros están arreglados en 4 grupos  $M_3O_{13}$ . Cada grupo está formado por 3 octaedros. Los HPAs del tipo Keggin son los más estables y los más fáciles de obtener; éstos son los más importantes dentro de la catálisis. Existen otro tipo de heteropoliácidos conocidos como heteropoliácidos de estructura Dawson<sup>208, 209</sup>  $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$ ,  $X_2M_{11}O_{39}^{x-12}$  y  $X_2M_{17}O_{61}^{2x-20}$  que también se usan como catalizadores.

Generalmente, los HPAs sólidos forman cristales iónicos compuestos de heteropolianiones, contraiones ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , etc) y agua. La estructura cristalina de



los HPAs depende de la cantidad de agua que contenga<sup>210</sup>. Esta agua se puede remover fácilmente por calentamiento aumentando la fuerza ácida debido a la deshidratación. Este proceso es reversible y está acompañado de cambios de volumen en la celda cristalina. No solo el agua; sino también una gran variedad de moléculas orgánicas polares pueden entrar a nivel cristalino a los HPAs. Esta flexibilidad estructural es importante cuando usamos HPAs como catalizadores heterogéneos<sup>211, 199</sup>.

En catálisis heterogénea es importante distinguir entre las diferentes estructuras que poseen los HPAs. Tomando como ejemplo al ácido 12 tungstofosfórico que se muestra en la figura 28. Los HPAs son cristales iónicos que consisten de grandes polianiones (estructura primaria)<sup>212, 213</sup> cationes y agua y otras moléculas. La que presenta un arreglo tridimensional corresponde a la estructura secundaria<sup>214</sup>. Además de estas dos estructuras, la estructura terciaria también influye en la función catalítica de los HPAs. En la estructura terciaria los HPAs se encuentran ensamblados. En ésta estructura el tamaño de las partículas, la estructura del poro y la distribución de protones en la partícula son los elementos que conforman la estructura terciaria<sup>212, 213</sup>.

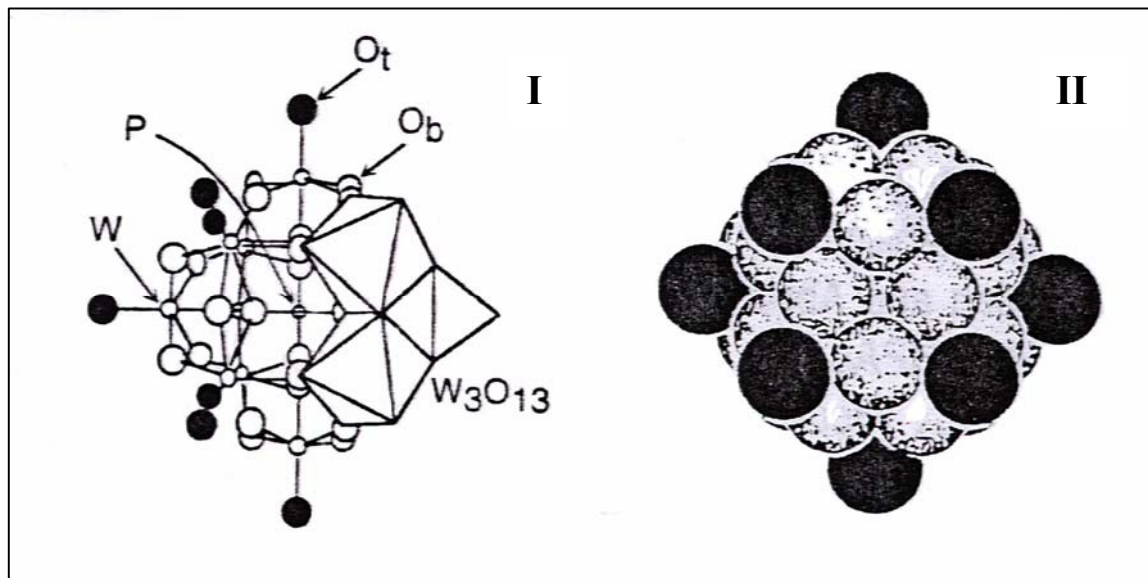


Figura 28. (I) Estructura primaria (estructura Keggin,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ )  
 (II) Estructura secundaria ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ). Donde  $\bullet$ - $H_5O_2^+$  y  $\circ$ - $PW_{12}O_{40}^{3-}$

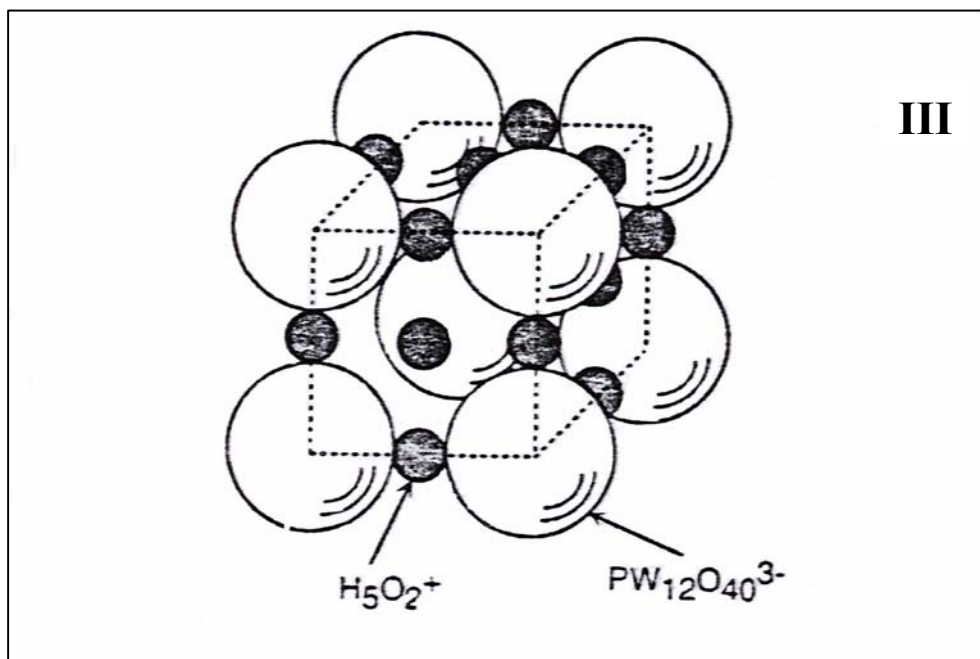


Figura 28. (III) Estructura terciaria

### 5. 1. 2. Estabilidad térmica.

Algunos HPAs son térmicamente estables y por lo tanto son utilizados en reacciones en fase vapor a altas temperaturas. La estabilidad térmica de los HPAs dependiendo de los heteroátomos, poliátomos y polianiones cambia de la siguientes manera<sup>215</sup>:  $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$  y  $H_3PW_{12}O_{40}$  es mucho mas estable que  $H_6P_2W_{18}O_{62}$ .

La estabilidad térmica de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y sus sales depende del contra catión. Las sales con metales bi y trivalentes no son estables. La forma protonada y las que forman sales de amonio se descomponen a 693 K y 743 K, respectivamente<sup>216</sup>. Las que forman sales de Cs y K son estables por arriba de su punto de fusión. La estabilidad térmica cambia en general en el siguiente orden<sup>216</sup>:  $Ba^{2+}, Co^{2+} < Cu^{2+}, Ni^{2+} < H^+, Cd^{2+} < Ca^{2+}, Mn^{2+} < Mg^{2+} < La^{3+}, Ce^{3+} < NH_4^+ < K^+, Tl^+, Cs^+$ . La estabilidad térmica de los heteropolianiones tipo Dawson aumenta cuando se forman sales de potasio. El  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  se descompone a 573 K pero la sal de potasio es estable a 723 K<sup>217, 218</sup>.

### 5. 1. 3. Propiedades ácidas.

Los HPAs como el  $H_3PW_{12}O_{40}$  y  $H_3PMo_{12}O_{40}$  en estado sólido son puro ácido del tipo Brönsted<sup>216</sup> y son más fuertes que los convencionales sólidos ácidos como  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $H_3PO_4/SiO_2$ , HX y HY zeolitas. Esto les confiere la propiedad de ser sólidos superácidos. Los HPAs Keggin son ácidos mucho más fuertes que los HPAs tipo Dawson<sup>217-219</sup>.

Por otro lado, los HPAs son muy solubles en solventes polares como el agua, alcoholes, cetonas, éteres, esteres, etc. Por otro lado son insolubles en solventes no polares como los hidrocarburos.

Los HPAs en solución son más fuertes que los ácidos minerales usuales tales como  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ . La fuerza de los HPAs Keggin depende débilmente en su composición.

Los ácidos a base de Tungsteno son más fuertes que los ácidos a base de Molibdeno. La acidez del HPA en una solución concentrada en términos de la función ácida Hammett (también depende débilmente de su composición) y es más fuerte que una solución equimolar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>220</sup>

De acuerdo a Izumi et al.<sup>221</sup>, los aniones keggin poseen una basicidad muy débil y gran blandura. El orden de blandura de los heteropolianiones en solución acuosa fue estimada como sigue:  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} > \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} > \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} > \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{TsO}^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Esta blandura en los heteropoliácidos se asume al papel importante que juegan los HPAs para estabilizar intermediarios orgánicos.

#### **5. 1. 4. Propiedades Redox.**

Se ha estimado por varios métodos la habilidad oxidativa de los HPAs en su estado sólido<sup>222</sup>. Encontrándose, que varía de acuerdo al método de oxidación utilizado así también como de la pureza de la muestra. Pero se han propuesto como factores que controlan las propiedades redox de los HPAs al calentamiento de la forma oxidada, el potencial iónico y la electronegatividad,<sup>223, 225</sup> entre otras.

#### **5. 1. 5. Heteropoliácidos soportados.**

Durante los pasados 15 años se han hecho muchos esfuerzos en la síntesis, caracterización y aplicaciones en reacciones ácidas o redox de los HPAs soportados. La deposición de los HPAs en soportes sólidos con áreas grandes es de gran importancia para su aplicación en catálisis heterogéneas, debido a que los HPAs tiene una superficie muy baja ( $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>226, 46</sup>. La acidez y la actividad catalítica de HPAs soportados dependen del tipo de soporte, el HPA soportado, las condiciones de preparación y los pretratamientos. Se han utilizado una gran variedad de soportes, los soporte con propiedades ácidas o neutras como la  $\text{SiO}_2$ <sup>220,47</sup> carbón activado<sup>48, 227</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>228, 229</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>51, 230</sup>, resinas ácidas de intercambio iónico son convenientes como soportes, sin embargo soportes básicos como la alúmina o  $\text{MgO}$  tienden a descomponer a los HPAs<sup>231-233</sup>.

Existe un inconveniente en los HPAs soportados y es su estabilidad térmica, ya que la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones catalíticas usualmente están dentro del intervalo de la descomposición de los HPAs. La temperatura para la descomposición de la estructura Keggin depende del heteroátomo (Si o P), del átomo metálico (W o Mo) o del tipo de soporte. Cuando los heteropoliácidos como  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$  soportados en sílice en bajo contenido parcialmente se descomponen debido a la fuerte interacción con los grupos silanoles superficiales<sup>234-236</sup>. Se ha observado que la sílice induce la desestabilización del ácido molibdosilícico y molibdofosfórico<sup>237</sup> y que su estabilidad térmica disminuye 20-30 K comparado con el no soportado. La destrucción de la unidad Keggin de los aniones molibdosilícico y molibdofosfórico se lleva a cabo a 573 y 623 K, respectivamente. En contraste se ha concluido<sup>238, 239</sup> que los aniones anteriores soportados en sílice son térmicamente estables arriba de los 873 K. Recientemente se observó que la titanía mejora la estabilidad térmica del ácido 12- molibdofosfórico y sus sales de Co y Ni a una temperatura mucho más grande que la del compuesto no soportado<sup>240</sup>.

El  $SiO_2$  es relativamente inerte hacia los HPAs. La estabilidad térmica de los HPAs en sílice puede ser ligeramente más baja que el HPA puro. Por otro lado una descomposición térmica de la estructura Keggin en la superficie de la sílice se puede reconstruir al exponerla a vapor de agua.

### **5. 1. 6. Aplicaciones de HPAs soportados.**

En catálisis heterogénea del tipo ácida, los materiales a base de heteropoliácidos han demostrado una alta actividad en varias reacciones como alquilación aromática<sup>241</sup>, isomerización de olefinas/isoparafinas<sup>242</sup>, isomerización de alquenos<sup>243, 244</sup>. Frecuentemente, los heteropoliácidos (HPAs) catalizan estas reacciones con una mayor eficiencia que las zeolitas ácidas, debido a su mayor fuerza ácida.

## 5.2 EXPERIMENTAL.

### 5.2.1. Síntesis.

Preparamos titanía modificada con heteropoliácidos (HPAs), introduciendo a éstos desde el inicio de la síntesis, utilizamos el método sol-gel para prepararlos. Utilizamos dos diferentes heteropoliácidos que fueron el **ácido tungstofosfórico (HWP)** y el **ácido molibdofosfórico (HMoP)** agregando diferentes cantidades de éstos compuestos para obtener el 1, 15, 25 y 50% peso de HWP o HMoP en titanía. En la tabla 15 se dan las cantidades de HPAs, agua, alcohol y alcóxido de titanio que se utilizaron. A continuación se describe la forma de preparación:

TiO<sub>2</sub>-HWP o TiO<sub>2</sub>-HMoP. En un sistema como el que se muestra en la figura 29 se mezclaron 175 ml de agua y 175 ml de alcohol terbutílico, luego se ajustó el pH a 3 con ácido nítrico y se subió la temperatura a 70 °C. Aparte, la cantidad correspondiente de HWP o HMoP para el porcentaje deseado se disolvió en una mezcla de 25 ml de agua y 25 ml de alcohol tertbutílico (para obtener una cantidad total de 200 ml de agua y 200 ml de alcohol terbutílico). Esta solución se agregó a la solución ácida en reflujo y simultáneamente se agregó la cantidad de butóxido de titanio correspondiente (la adición fue lenta de manera que ésta duró 4 horas). Posteriormente todo se dejó en reflujo a 70 °C durante 24 horas. Finalmente se eliminó el exceso de agua y alcohol con la ayuda de un rotavapor. Los sólidos obtenidos se secaron a 100 °C y posteriormente se calcinaron a 400 y 600 °C en flujo de aire por cuatro horas en un sistema mostrado en la figura 4.

**Tabla 15.** Cantidades de heteropoliácidos y butóxido de titanio utilizados.

<b>% HWP o HMoP en TiO<sub>2</sub></b>	<b>moles de HWP o HMoP</b>	<b>moles de butóxido de titanio</b>
1	(6.9E-3), (0.1E-3)	0.25
15	(1E-3), (1.64 E-3)	0.21
25	(1.7 E-3), (2.7 E-3)	0.18
50	(3.4E-3), (5.4E-3)	0.12

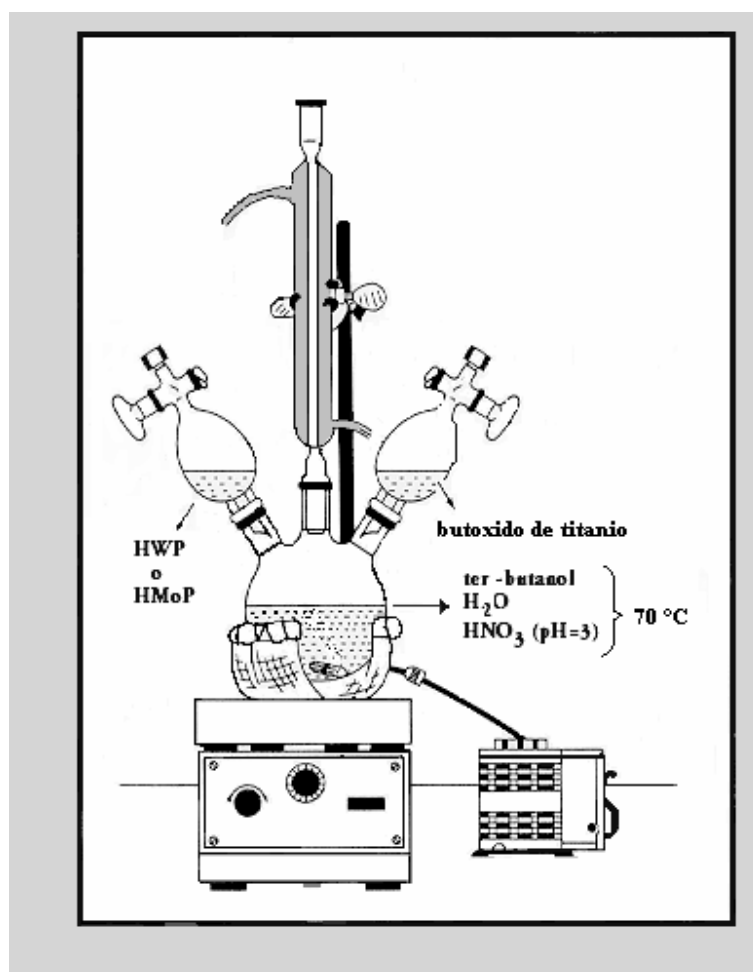


Figura 29. Sistema de síntesis para TiO<sub>2</sub>/HPAs.

## 5. 2. 2. Caracterización.

5. 2. 2.1 *Análisis espectroscópico.* La espectroscopia FTIR de adsorción de piridina y la espectroscopia UV-VIS se realizaron de la misma forma y con los mismos equipos que para la titania sulfatada.

**5. 2. 2. 2 Propiedades de textura.** Las isothermas de adsorción de nitrógeno se determinaron a las muestras calcinadas a 400 y 600 °C con un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Las áreas específicas se calcularon utilizando el método BET y el diámetro promedio de poro fue calculado usando el método BJH.

**5. 2. 2. 3. Difracción de rayos X.** Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando un difractor Siemens D-500. Se uso un blanco de Cu como precursor de los rayos X (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418$  Å) a 40 kV y 30 Ma. Las muestras se registraron en el intervalo de  $5 < 2\theta < 90$  con un tiempo de tres segundos y el tamaño de la etapa de  $0.2^\circ(2\theta)$ .

**5. 2. 2. 4 Microscopia Electrónica de Transmisión.** La transmisión electrónica fue desarrollada en un microscopio electrónico Zeiss EM 910 con un goniómetro a la entrada de un lado y con un punto de 4 nm para un punto de resolución unido a un CCD Megavision III en orden para analizar las imágenes TEM.

### **5. 2. 3. Actividad Catalítica.**

**5. 2. 3. 1 Descomposición catalítica del 2-propanol.** La reacción catalítica de descomposición del 2-propanol se realizo en un reactor tubular continuo de lecho fijo y flujo continuo, en línea con un cromatógrafo de gases. Antes de empezar la reacción, el catalizador (100 mg) fue pretrado en una atmósfera de nitrógeno a 300 °C por una hora. La reacción se realizó a la presión atmosférica y a una temperatura de entre 100 y 150 °C. El alcohol se suministró al reactor a través de un saturador usando nitrógeno como gas de arrastre(velocidad de flujo de 60 ml/min). Los productos de reacción se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 en modo FID utilizando una columna de sílice fundida. Evaluamos en éstos materiales la conversión contra el tiempo.



**5. 2. 3. 2 Estudio de la degradación fotocatalítica del ácido 4,4-diclorofenoxiacético.** La fotodegradación fue realizada en un reactor tipo batch (figura 8) en agitación constante. Tomando en cuenta un volumen de 500 ml de solución de concentración 30 ppm del ácido y 2 ml de peróxido de hidrogeno al 30 % en peso. La adición del catalizador se realizó en forma de polvo manteniéndose 10 minutos en agitación antes de iniciar el proceso de irradiación, se ajusto el pH a 7 con hidróxido de amonio. La irradiación se llevo a cabo con una lámpara 250 nm y una intensidad de 1500  $\mu$ watts/cm<sup>2</sup> de marca SOLVA. El monitoreo se hizo tomando muestras de 6 ml al inicio y después periódicamente cada 10 minutos, durante un tiempo aproximado de 3 horas. El monitoreo de la degradación del ácido se realizó siguiendo la banda del máximo de absorbancia situado a 230 nm y siguiendo la ley de Beer se ajustaron los resultados para ver el cambio de la concentración del ácido en función del tiempo. Teniendo las concentraciones en función del tiempo y considerando que es una cinética de primer orden se aplicó la ecuación de Langmiur-Hinshelwood para determinar el tiempo de vida media del ácido.

### 5. 3. RESULTADOS.

#### 5.3.1 Difracción de rayos X.

En la figura 30 se muestran los espectros de difracción de muestras de titanía-HWP para las cuatros diferentes cantidades de HWP y calcinadas a diferentes temperaturas: 200, 400, 600 y 800 °C. Un caso en particular es el comportamiento observado en la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP 1. Cuando esta muestra se calcinó a 200 y 400 °C, los patrones de difracción son característicos de la fase anatasa pero con bandas relativamente anchas indicando una mezcla de anatasa y fase amorfa. Cuando esta muestra es calcinada a 600 °C muestra una pequeña difracción a  $2\theta=27.5^\circ$  que corresponde a la fase rutilo. A una temperatura de calcinación de 800 °C prácticamente la fase anatasa desaparece y se identifica el pico correspondiente a la fase rutilo. Conforme se incrementa la concentración de HWP la fase anatasa se estabiliza a altas temperaturas. En muestras que contienen el 15, 25 y 50 % en peso de HWP no se observó la transición de la fase anatasa a rutilo entre 600 y 800 °C. En tales muestras no se observó la evolución de la fase rutilo. Sin embargo se observó un pico a  $2\theta=23.7^\circ$ , que incrementa con el contenido de HWP, que corresponde a WO<sub>3</sub> en muestras calcinadas a 800 °C.

Es conocido que la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub> se transforma a fase rutilo a una temperatura de calcinación de alrededor de 600 °C. El efecto del HWP en las propiedades estructurales se pueden observar en la estabilización de la fase anatasa. En estos materiales preparados por el proceso sol-gel se detectó que la descomposición del HWP se llevo a cabo a temperaturas mayores de los 600 °C. Comparando la estabilidad del HWP puro < 450 °C<sup>245</sup> con el soportado TiO<sub>2</sub>-HWP > 600 °C podemos decir que TiO<sub>2</sub> estabiliza la estructura Keggin.

Cuando la temperatura de calcinación incrementa, los picos de difracción son afilados y más intensos indicando que incrementa el tamaño de cristal de la fase cristalina. El tamaño de cristal en nm se estimó utilizando la ecuación Scherrer:

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta, \quad (14)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda en los rayos X,  $\theta$  es el ángulo Bragg y  $\beta$  es la amplitud de la difracción a la mitad del máximo de intensidad utilizando el pico a  $2\theta=25.5^\circ$  para la fase anatasa.

En la tabla 16 se reportan los tamaños de cristal para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Con la excepción de la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP 1, la variación del crecimiento del tamaño de cristal no es insignificante a temperaturas de calcinación comprendidas entre 200 y 600 °C. Se puede notar que el tamaño de cristal es independiente del tratamiento térmico por abajo de los 600 °C y del contenido de HWP. El crecimiento de tamaño de cristal más importante es para la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP1 después de un tratamiento térmico a 800 °C. Estos resultados son interesantes debido a que muchas reacciones importantes que usan este tipo de catalizadores, se realizan a temperaturas menores a los 500 °C.

**Tabla 16.** Tamaño de cristal (nm) de la fase anatasa a diferentes temperaturas de calcinación.

	200°C	400°C	600°C	800°C
TiO <sub>2</sub> -HWP1	4.8	5.9	18.7	22.6 (rut.)
TiO <sub>2</sub> -HWP15	4.2	5.4	9.4	18.7
TiO <sub>2</sub> -HWP25	4.5	4.9	8.1	18.7
TiO <sub>2</sub> -HWP50	4.5	4.7	5.4	17.1

De manera similar, en la figura 31 y en la tabla 17 se muestran los espectros de difracción y el tamaño de cristal respectivamente par las muestras de titanía-HMoP. Estas muestras presentan un comportamiento totalmente diferente a las muestras anteriores. Para la muestra TiO<sub>2</sub>-HMoP 1 tratada térmicamente a 200 y 400 °C las bandas indican la

presencia solo de la fase anatasa, pero las bandas son relativamente anchas indicando la mezcla de fase anatasa y fase amorfa. Cuando esta muestra se calcina a 600 °C, se observa un pequeño pico de difracción a  $2\theta=27.5^\circ$  que corresponde a una pequeña cantidad de fase rutilo. Cuando esta muestra se calcina a 800 °C se invierte el comportamiento ya que se observa una pequeña cantidad de la fase anatasa y la mayor cantidad corresponde a la fase rutilo.

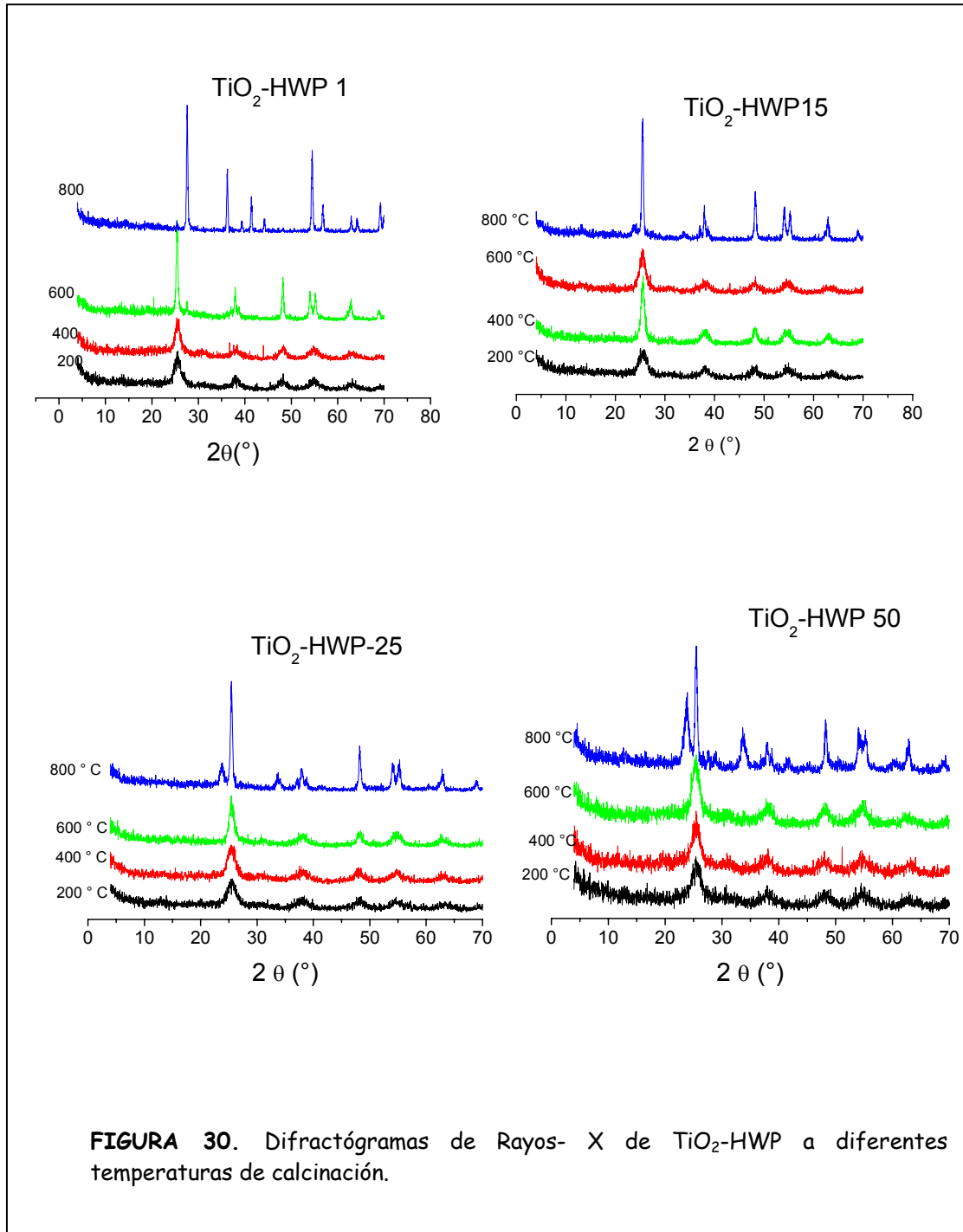
Al aumentar la concentración de HMoP en la titanía al 15 % se observa que hasta una temperatura de 600 °C la única fase es la anatasa, pero cuando esta muestra es calcinada a 800 °C la única fase es el rutilo. Al aumentar la concentración de HMoP al 25 % podemos observar que la única fase presente es la anatasa hasta una temperatura de calcinación de 600 °C y esta fase persiste aun a los 800 °C, además a esta temperatura podemos observar un pequeño pico a  $2\theta=13.22^\circ$  que probablemente se deba a la formación de alguna especie de MOx debida a la descomposición parcial del HMoP. En la titanía que contiene el 50 % de HMoP solo la fase anatasa esta presente hasta una temperatura de calcinación de 600 °C pero también se observa el pico correspondiente a especies MOx. Esto sugiere que la estructura Keggin de HMoP es menos estable a los 600 °C. Cuando se calcina a 800 °C la única fase es rutilo.

**Tabla 17.** Tamaño de cristal (nm) de la fase anatasa a diferentes temperaturas de calcinación.

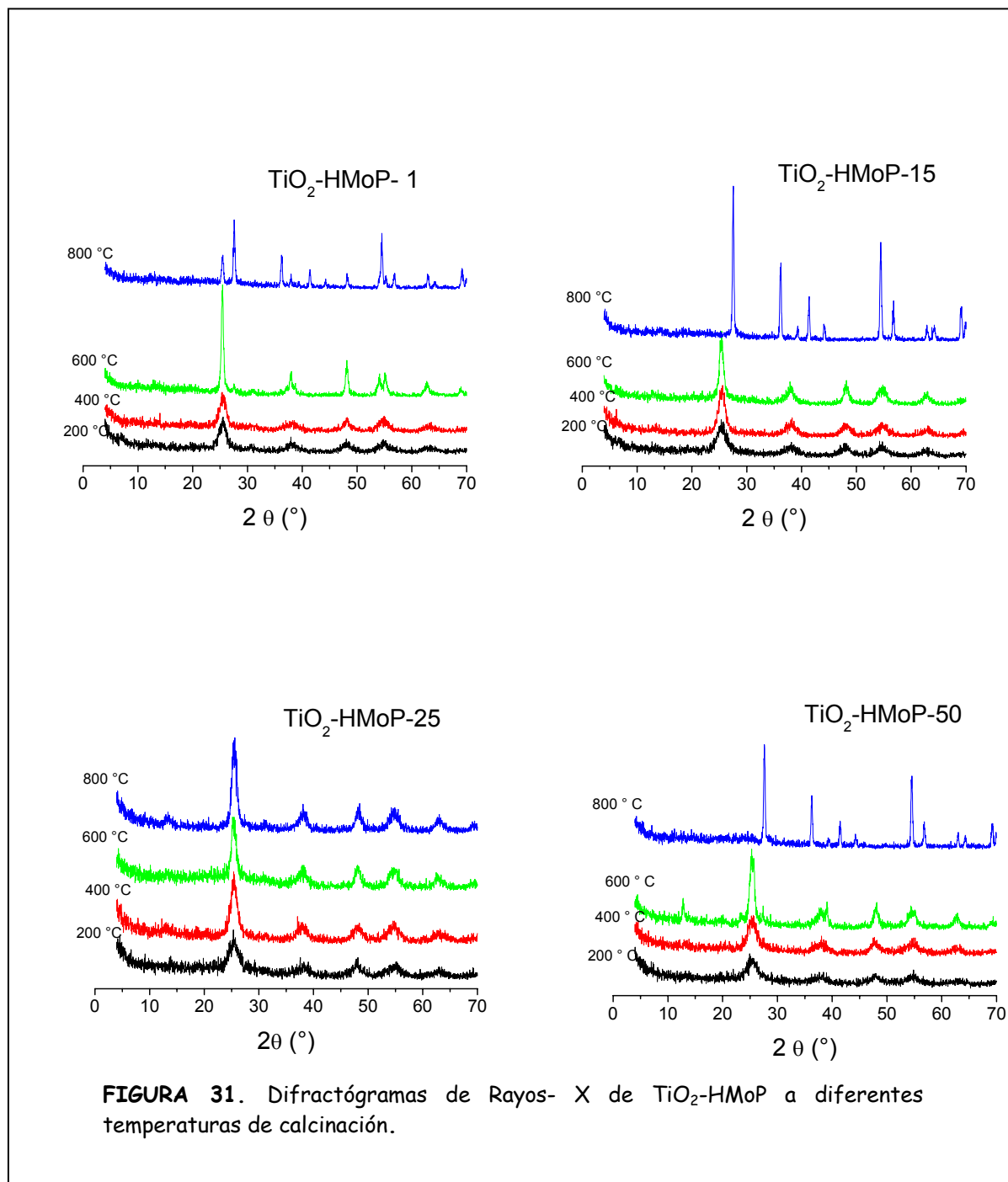
	200°C	400°C	600°C	800°C
TiO <sub>2</sub> -HMoP1	5.4	8.3	22	36
TiO <sub>2</sub> -HMoP15	4.47	6.15	6.15	10.7
TiO <sub>2</sub> -HMoP25	4.42	5.61	8.69	-
TiO <sub>2</sub> -HMoP50	3.88	4.97	6.41	

De los valores de la tabla 17 podemos observar que el tamaño de cristal disminuye al aumentar la cantidad de HMoP cuando las muestras se calcinaron a la misma temperatura

y el crecimiento del tamaño de cristal no aumenta considerablemente cuando aumentamos la temperatura de calcinación en muestras con el mismo porcentaje.



**FIGURA 30.** Difractogramas de Rayos- X de TiO<sub>2</sub>-HWP a diferentes temperaturas de calcinación.



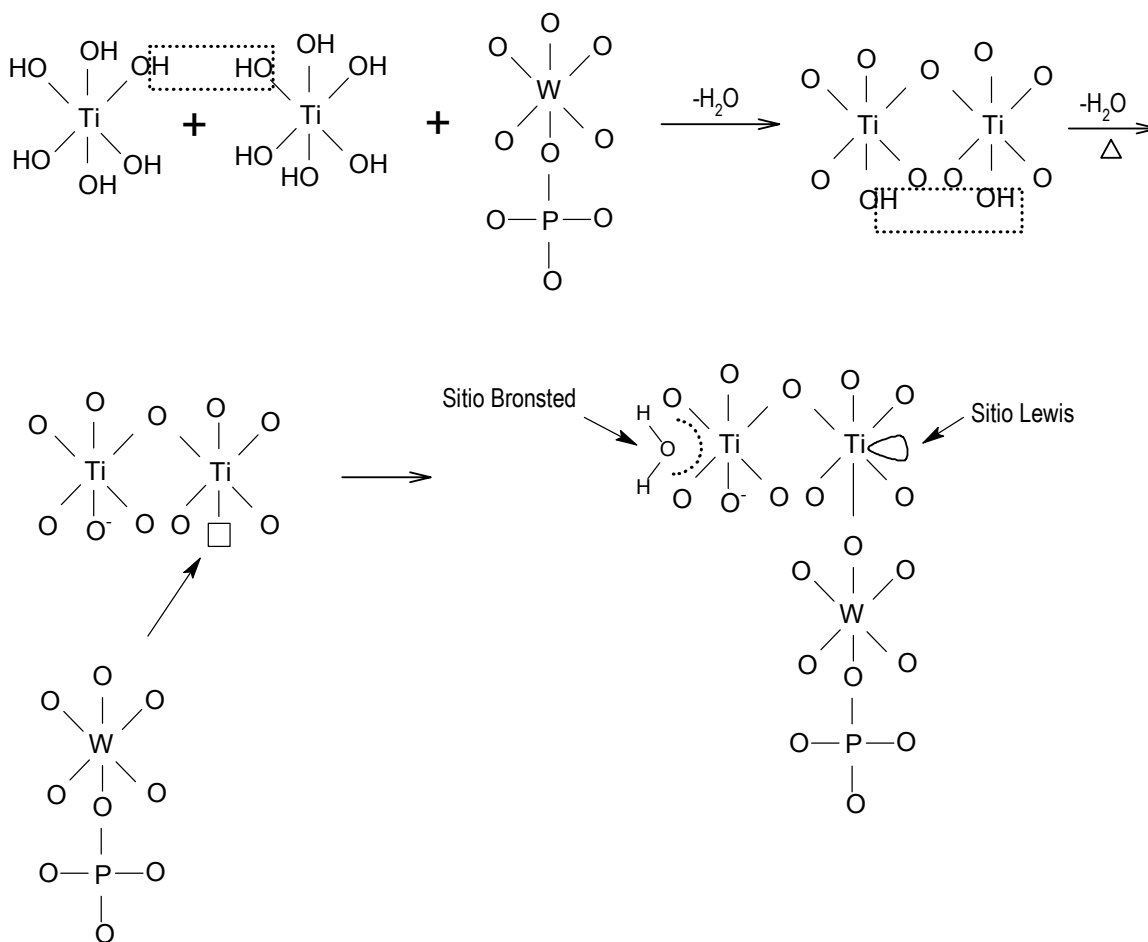
**FIGURA 31.** Difractogramas de Rayos- X de  $\text{TiO}_2\text{-HMoP}$  a diferentes temperaturas de calcinación.

### 5. 3. 2. Adsorción de piridina por espectroscopia FTIR.

Las muestra se estudiaron en la región del mediano infrarrojo del espectro para determinar sitios ácidos Lewis y Bronsted en Titania-HWP y Titania-HMoP con diferentes concentraciones de heteropoliácido y calcinada a 400 y 600 °C. Los espectros de termodesorción de piridina correspondientes a las muestras de TiO<sub>2</sub>-HWP se presentan en la figura 32, de éstas y de la tabla 10 se puede ver que en todas las muestras tratadas a 400 °C se observan las bandas correspondientes debido a la adsorción de la piridina en sitios Lewis y sitios Bronsted/Lewis. Cuando la temperatura de desorción aumenta la intensidad de estas bandas disminuye pero permanecen aún después de una temperatura de evacuación de 300 °C, lo que indica que estos sitios ácidos son fuertes. Se puede notar también que la acidez tipo Bronsted esta presente en todas la muestras a excepción de la muestra con un bajo contenido de HWP (TiO<sub>2</sub>-HWP 1). En muestras calcinadas a 600 °C también se observan las bandas correspondientes a los sitios ácidos Bronsted y Lewis, con excepción de la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP 1 en la cual no se observa ninguna banda de adsorción de piridina.

La densidad de sitios Bronsted y Lewis se resumen en la figura 34, de éstos podemos observar que cuando los sólidos están calcinados a 400°C existe una buena correlación entre el número de sitios ácidos Bronsted y el contenido de HWP. Si la concentración de HWP aumenta el número de sitios Bronsted también aumenta y éste comportamiento permanece durante la termodesorción de piridina. Cuando las muestras están calcinadas a 600 °C no se observa la correlación entre los sitios ácidos Bronsted y la cantidad de HWP agregada, los sólidos con un 25 % de HWP muestran mayor densidad de sitios Bronsted que las muestras con el 50 % de HWP, esto se puede deber a la pérdida parcial del HWP durante el tratamiento térmico a 600 °C o por la degradación parcial de la estructura Keggin en muestras con alto contenido de HWP. No existe una correlación entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y la cantidad de HWP en TiO<sub>2</sub>. Esto significa que los sitios Lewis están relacionados a las propiedades estructurales del soporte. Se puede considerar que existe una relación indirecta entre los sitios Lewis con el TiO<sub>2</sub> y que los sitios Lewis se pueden formar por la unión del HWP en las vacancias formadas en TiO<sub>2</sub>

durante la deshidratación. El probable mecanismo de formación de sitios Lewis se ilustran en el esquema 13.

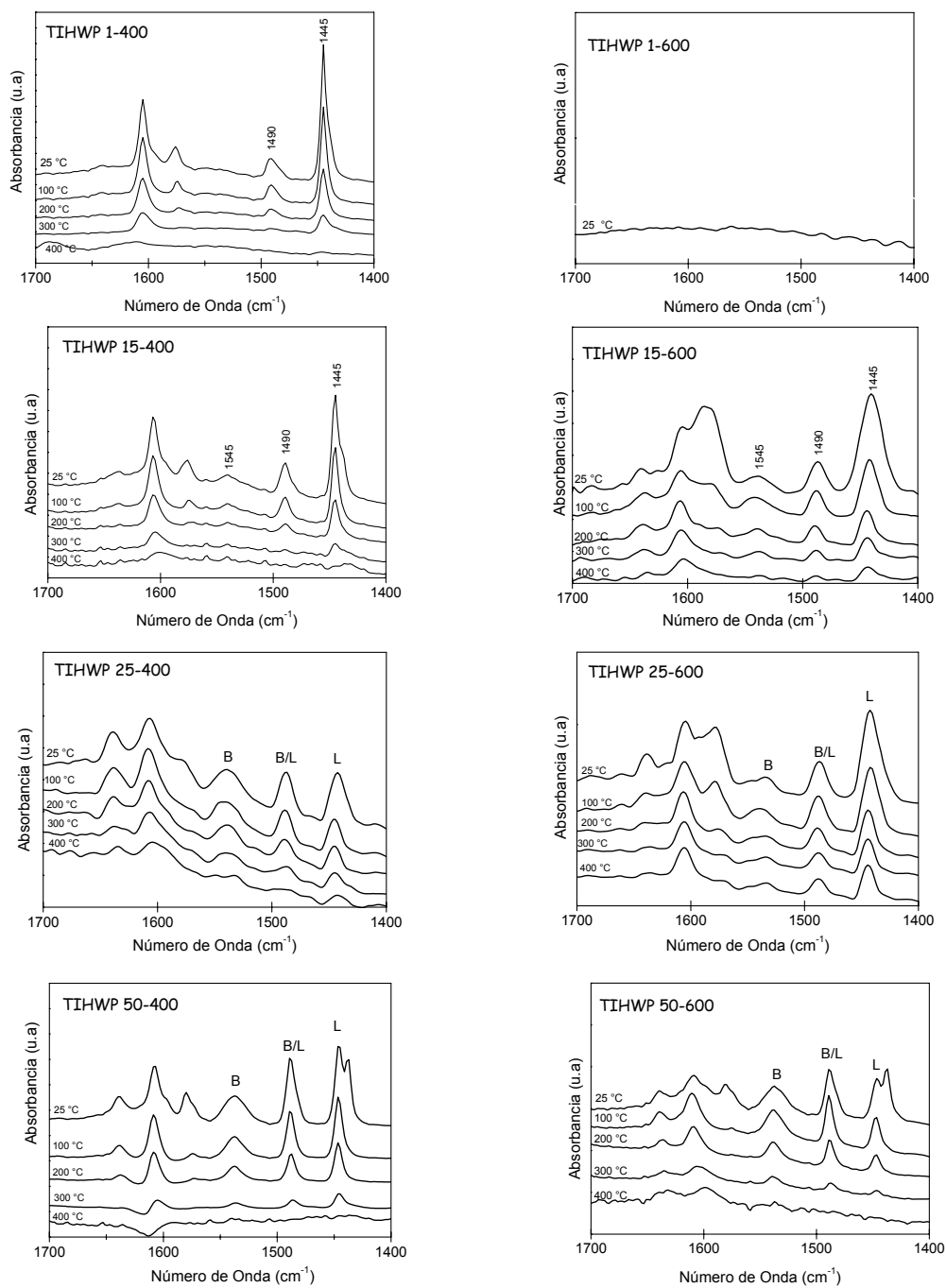


**Esquema 13.** Formación de sitios Lewis y Bronsted en muestras de TiO<sub>2</sub>-HWP.

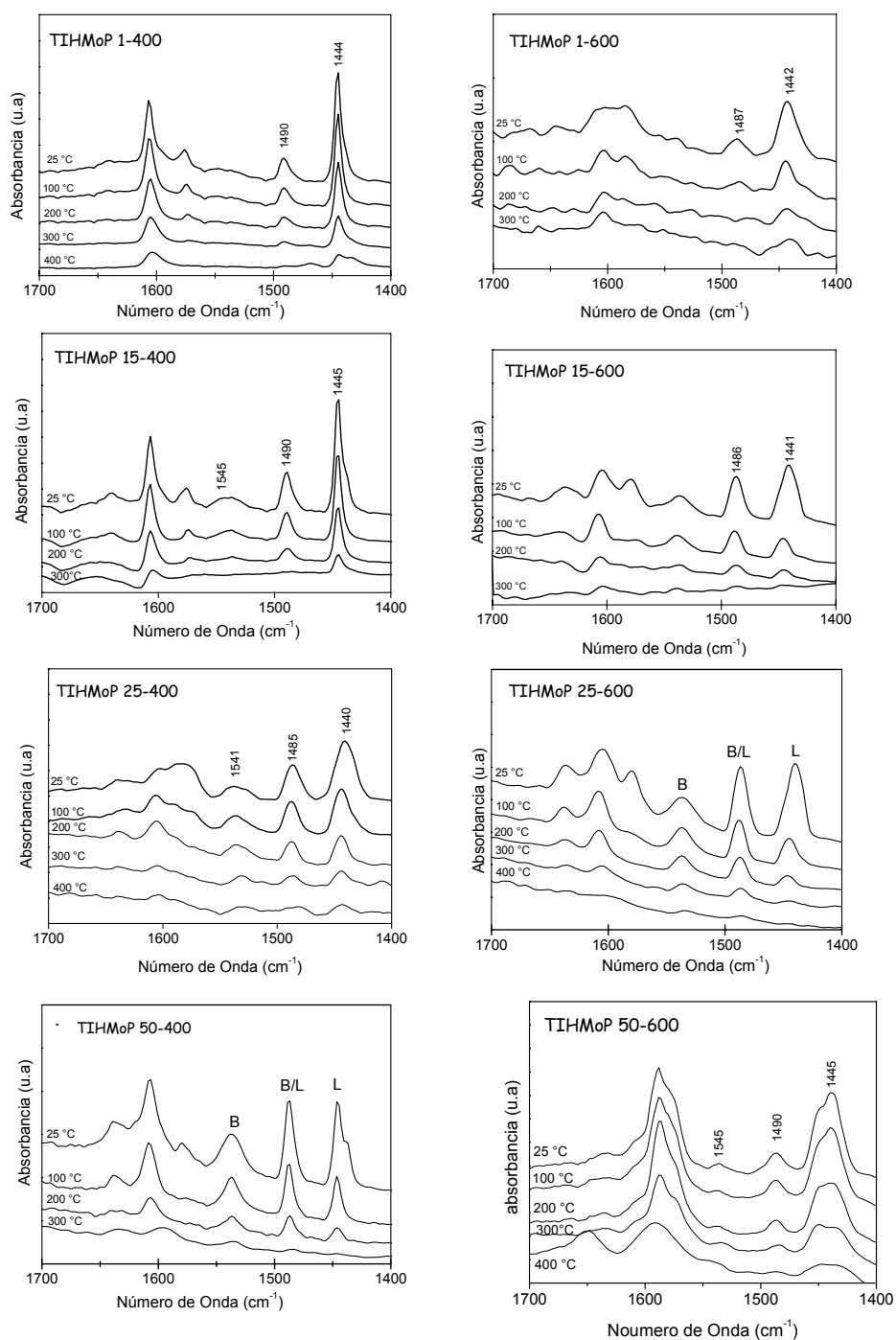


La figura 33 corresponde a los espectros de termodesorción de piridina de las muestras titanía-HMoP, de estos espectros se puede ver que en todas las muestras tratadas a 400 °C se observan las bandas correspondientes debido a la adsorción de la piridina en sitios Lewis y sitios Brønsted/Lewis. Cuando la temperatura de desorción aumenta la intensidad de estas bandas disminuye y en algunos casos ya no se observan a 400°C, lo que indica que estos sitios son menos fuertes que los obtenidos en las muestras anteriores. A excepción de la muestra con un bajo contenido de HMoP (TiO<sub>2</sub>-HMoP 1) se puede notar también que la acidez tipo Brønsted está presente en todas las muestras. En muestras calcinadas a 600 °C también se observan las bandas correspondientes a los sitios ácidos Brønsted y Lewis, con excepción de la muestra TiO<sub>2</sub>-HMoP 1 en la cual solo se observan solo sitios ácidos Lewis.

La densidad de sitios Brønsted y Lewis para las muestras de Titanía-HMoP se resumen en la figura 34, de ésta podemos observar que cuando los sólidos están calcinados a 400 y 600°C existe una correlación entre el número de sitios ácidos Brønsted y el contenido de HMoP. No se observa una correlación entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y la cantidad de HMoP en TiO<sub>2</sub>. Esto significa también que los sitios Lewis están relacionados a las propiedades estructurales del soporte. Se puede considerar que existe una relación indirecta entre los sitios Lewis con el TiO<sub>2</sub> y que los sitios Lewis se pueden formar de la misma manera como se forman con el HWP (esquema 13).



**Figura 32.** Espectros de termodesorción de piridina de TiO<sub>2</sub>-con diferentes concentraciones de HWP y calcinados a 400 y 600 °C.



**Figura 33.** Espectros de termodesorción de piridina de TiO<sub>2</sub>-con Diferentes concentraciones de HMoP y calcinados a 400 y 600 °C.

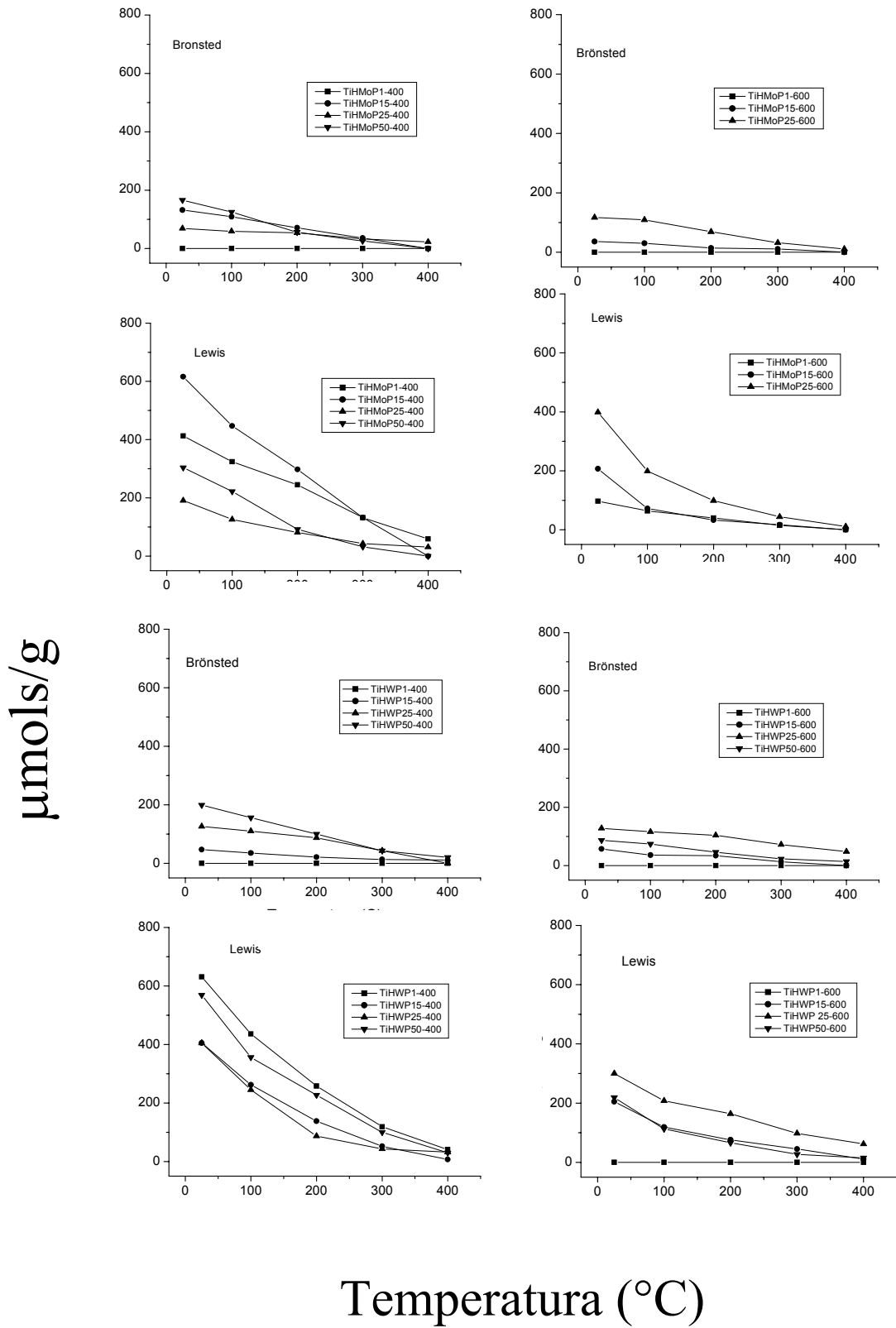


Figura 34. Concentración de sitios Bronsted y Lewis.

### 5. 3. 3 Propiedades texturales.

Con la adición de heteropoliácidos durante la gelación del butóxido de titanio se obtienen sólidos con diferentes propiedades texturales. En la tabla 18 se reportan las áreas específicas y el diámetro promedio de poro de muestras de Titanía-HWP y Titanía-HMoP con diferentes cantidades de heteropoliácido y calcinada a 400 y 600 °C. En términos generales podemos decir que el área aumenta con el contenido de HWP. Las áreas incrementan de 172 m<sup>2</sup>/g para TiO<sub>2</sub>-HWP 1 a 312 m<sup>2</sup>/g para TiO<sub>2</sub>-HWP 50 en muestras calcinadas a 400 °C. Sin embargo el área disminuye notablemente cuando las muestras son calcinadas a 600 °C éstas varían desde 31 a 132 m<sup>2</sup>/g para el menor y mayor contenido de HWP respectivamente. Se nota el efecto del tratamiento térmico en la disminución del área y éste efecto es muy notorio en muestras con bajo contenido de HWP(1%), en este caso el área BET disminuye de 172 m<sup>2</sup>/g a 31 m<sup>2</sup>/g (5.5 veces más baja), mientras que la muestra con el 50 % 2.3 veces. Podemos decir que cuando se adicionan altas cantidades de HWP se observa un efecto positivo en el incremento del área BET, este también disminuye la sinterización. Por otro lado el diámetro promedio de poro es casi constante para las concentraciones de 15, 25 y 50 % de HWP en la titanía, en muestras calcinadas tanto a 400 y 600 °C, mientras que el diámetro de poro para la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP 1 % aumenta de 56 a 89 Å. Este último resultado se debe al efecto de sinterización durante el tratamiento térmico, el cual provoca el crecimiento del tamaño de cristal.

En relación con las muestras de titanía-HMoP se puede observar también que el área aumenta con el contenido de HMoP. Las áreas incrementan de 185 m<sup>2</sup>/g para TiO<sub>2</sub>-HMoP1 a 218 m<sup>2</sup>/g para TiO<sub>2</sub>-HMoP 50 en muestras calcinadas a 400 °C. Sin embargo, se observa que en ambas muestras el área disminuye notablemente cuando las muestras son calcinadas a 600 °C éstas varían de 43 a 72 m<sup>2</sup>/g para el menor y mayor contenido de HMoP respectivamente. En éstas muestras se nota el efecto del tratamiento térmico en la disminución del área y éste efecto es muy notorio en ambas muestras. Podemos decir que en este caso la adición de altas cantidades de HMoP no presenta un efecto positivo en el incremento del área BET, y no se disminuye el efecto de la sinterización. Por otro lado el

diámetro promedio de poro es casi constante para las concentraciones de 15, 25 mientras que para las muestras con el 1 y 50 % de HMoP en la titania, el diámetro de poro aumenta de 49 a 122 Å para la muestra con el menor contenido de HMoP, mientras que el diámetro de poro aumenta de 19 a 77 Å. Estos resultados muestran que el mayor efecto de sinterización durante el tratamiento térmico, lo cual provoca el crecimiento del tamaño.

Las isotermas de adsorción-desorción de todas las muestras se presentan en la figura 35, que corresponden al tipo IV y corroboran que nuestros materiales son mesoporoso.

**Tabla 18.** Área específica y diámetro de poro de los materiales.

<i>Materiales.</i>	<i>Area, BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Diámetro de poro (Å)</i>
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -1%-400	174	56
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -1%-600	31	89
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -15%-400	181	34
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -15%-600	91	49
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -25%-400	181	32
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -25%-600	86	57
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -50%-400	312	35
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -50%-600	107	38
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -1%-400	181	49
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -1%-600	43	122
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -15%-400	182	34
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -15%-600	78	58
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -25%-400	191	35
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -25%-600	76	56
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -50%-400	218	19
TiO <sub>2</sub> -pH3-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -50%-600	75	77

Volumen adsorbido (cc/g) STP

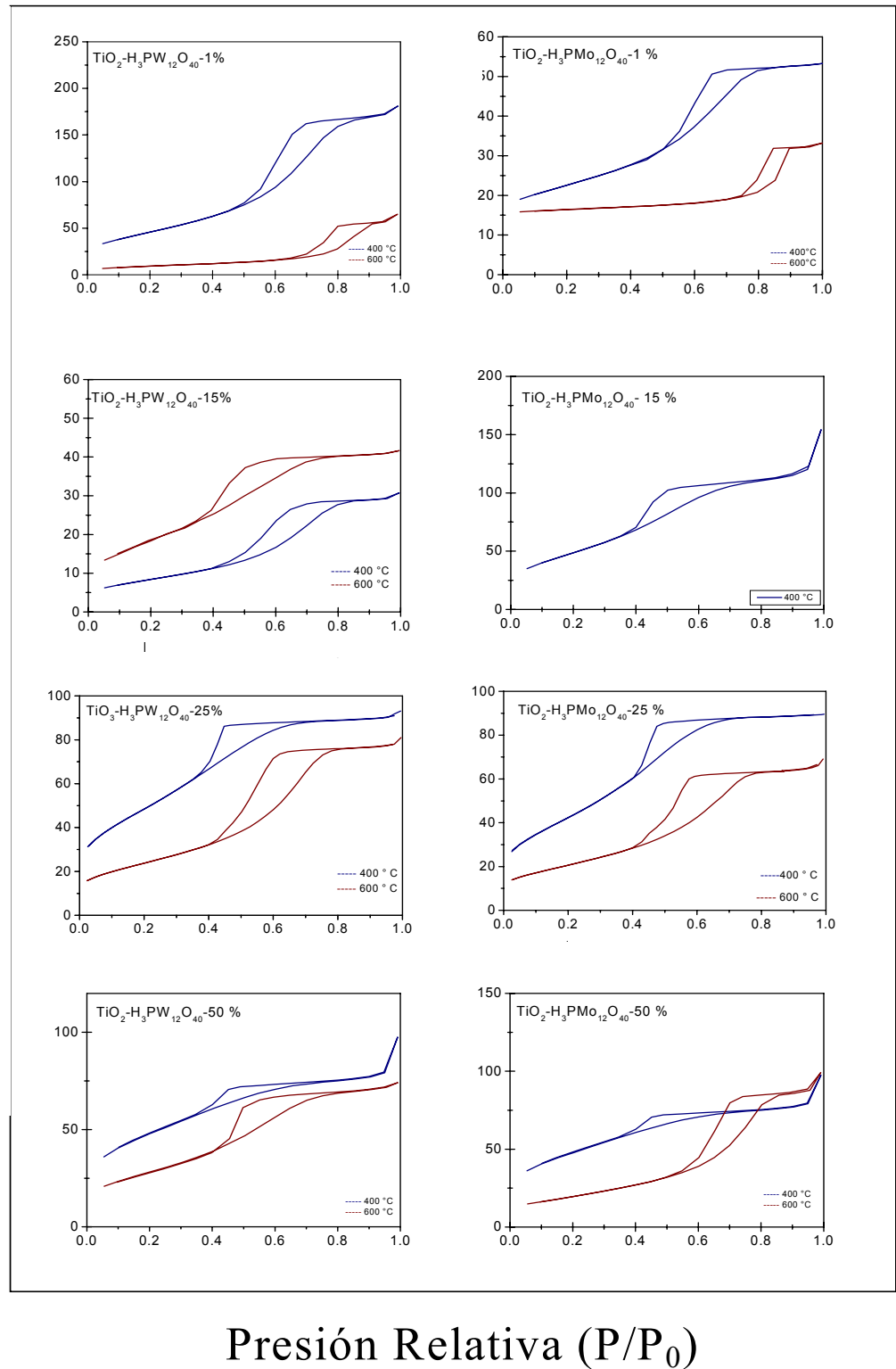


Figura 35. Isothermas de absorción de nitrógeno de  $\text{TiO}_2/\text{HWP}$  y  $\text{TiO}_2/\text{HMoP}$  calcinada a 400 y 600 °C.



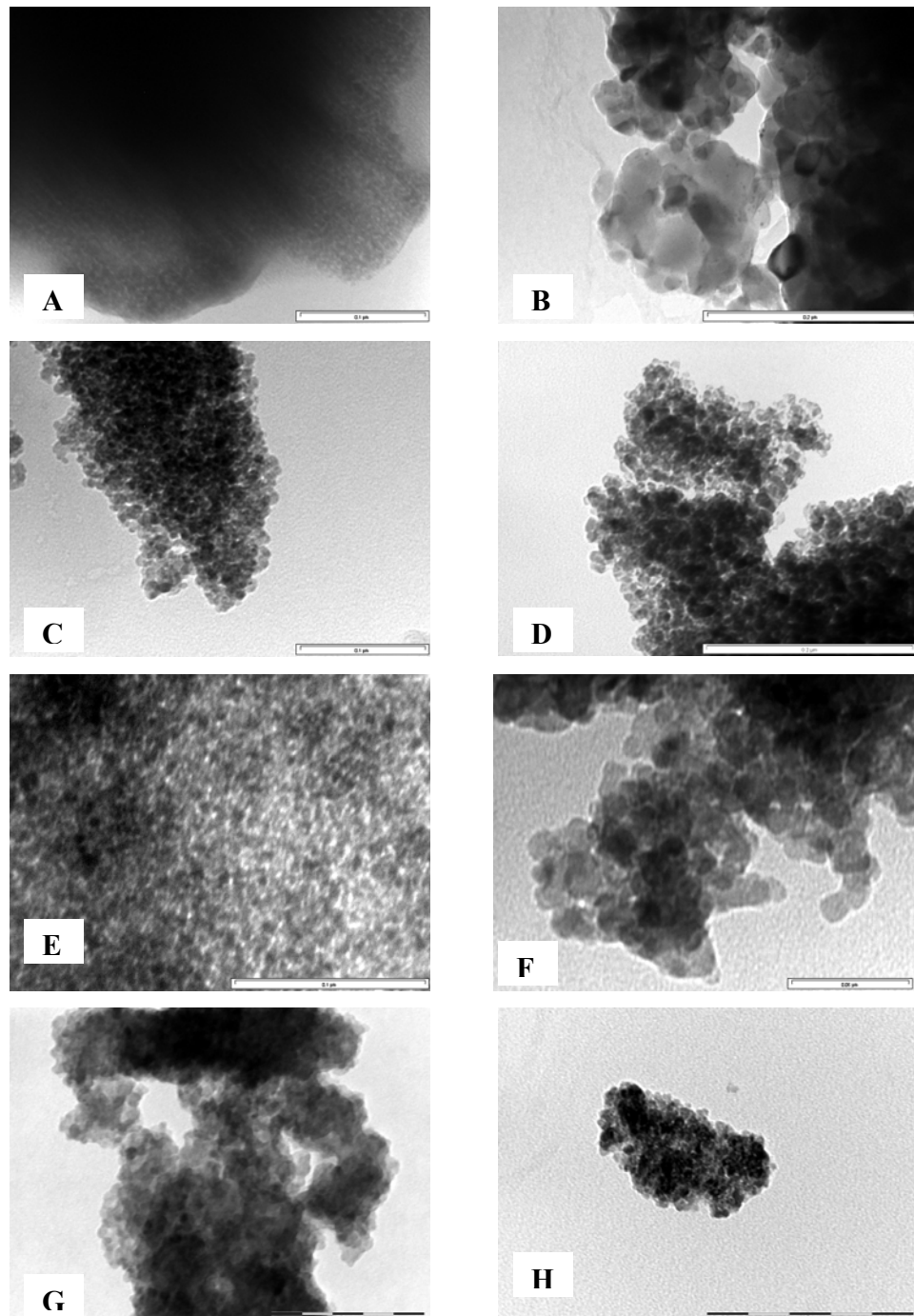
### 5. 3. 4 Microscopia de transmisión electrónica.

En la figura 36 se muestran las micrografías de titanía con diferentes cantidades de HWP y calcinadas a 400 y 600 °C. La figura (A) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HWP-1 %-400**. En esta fotografía se observa que hay un área de material donde se observan pocos poros en la muestra observada debido a la baja concentración de HWP. De cualquier manera se observan algunas zonas microporosas. El contraste que presenta la micrografía es la de un grano con zonas claras y oscuras debido al grosor de la muestra. La figura (B) pertenece a **TiO<sub>2</sub>-HWP-1 %-600**. En esta figura podemos observar que los cristales de TiO<sub>2</sub> se están aglomerando. El contraste que presenta la figura es la de pequeños granos que se aglomeran unos junto a otros formando estructuras de morfología compleja, esto es debido al tratamiento térmico que se aplicó a la muestra anterior. No se observa una estructura porosa sobre la superficie del grano. En (C) tenemos a **TiO<sub>2</sub>-HWP-15 %-400**. En esta imagen se observan pequeños agregados cristalinos acumulados unos junto a otros y además la muestra presenta gran porosidad esto es debido probablemente al aumento de concentración de HWP y al tratamiento térmico dado a la muestra. El contraste que presenta esta muestra es de poro de tamaño pequeño comparado con las muestras anteriores. La figura (D) es de **TiO<sub>2</sub>-HWP-15 %-600**. Estas imágenes son dos micrografías de dos diferentes zonas de la muestra de titanía con el 15 % de heteropoliácido. En la primera se observan una zona con granos homogéneos y en la otra zona se observa una zona completamente diferente. En donde se aprecian estructuras tubulares indicando dos diferentes morfologías de los cristales de titanía con el ácido tungstofosforico. La figura (E) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HWP-25 %-400**. De esta imagen se deduce que la muestra es altamente porosa, que comparándolo con las otras muestras nos indica una relación entre el tamaño de poro y la concentración de HWP: En este caso el contraste que presenta la muestra indica granos más continuos y una mayor distribución de granos sobre la estructura. En (F) se muestra a **TiO<sub>2</sub>-HWP-25 %-600**. En esta muestra se vuelven a observar pequeños agregados que forman la estructura del grano observado. No se observa gran porosidad. Por contraste de más espesor indica que tenemos zonas de más espesor. Estos agregados que se observan son probablemente debidos al incremento de la temperatura de la muestra. La figura (G) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HWP-50 %-400**. En este espécimen se observa que disminuyó el tamaño de los agregados. La muestra se observa

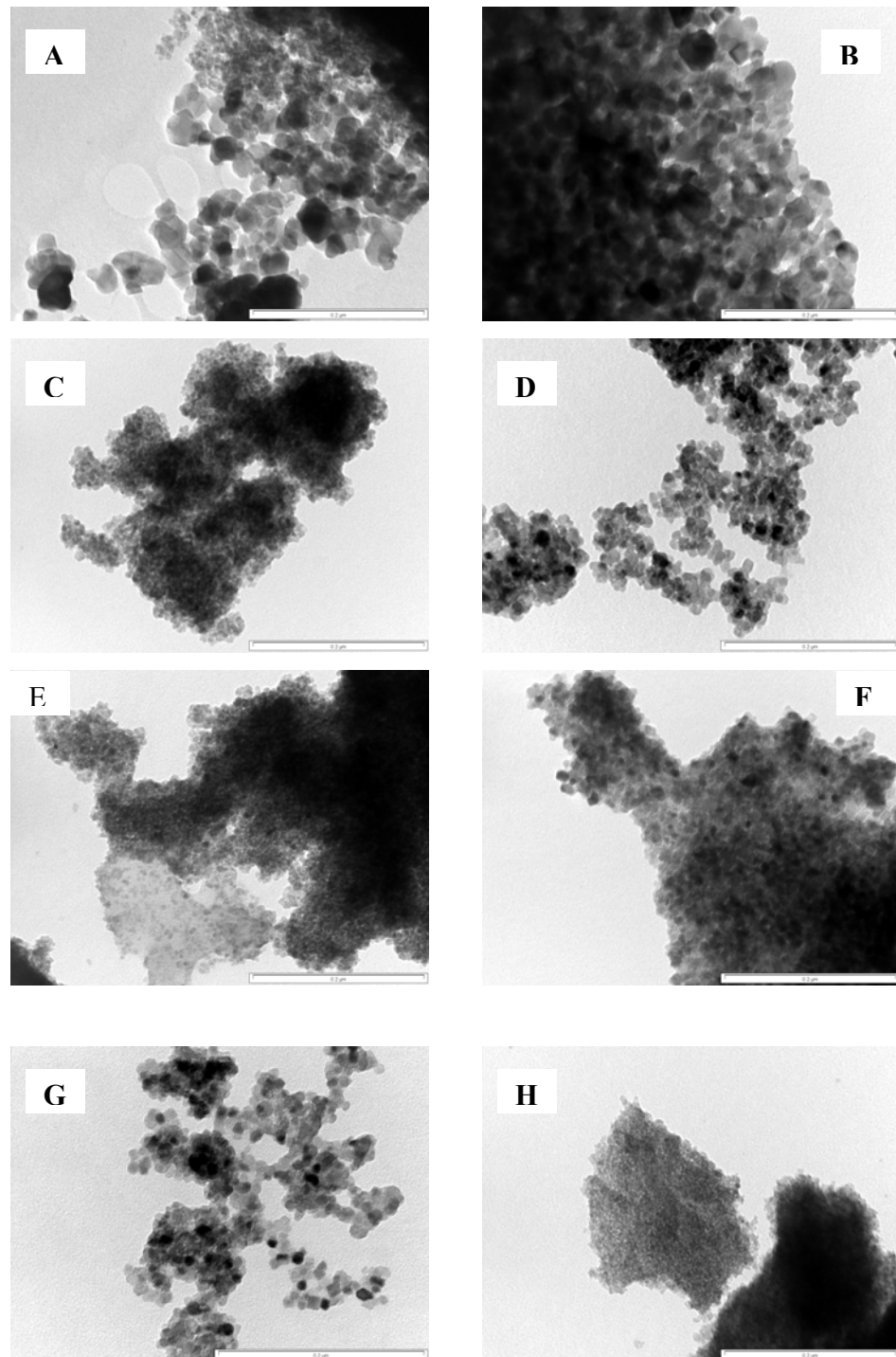
más homogénea en su contraste y se observa también que aumento la porosidad. Por contraste más espesor nos indica que este grano es homogéneo y que tenemos una correlación entre la cantidad de HWP y la temperatura asociados con cambios morfología y porosidad. Y por ultimo tenemos a (H) que corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HWP-50 %-600**. En esta imagen el contraste que presenta el espécimen nos indica que la morfología es similar a la de la anterior muestra, no se observan agregados muy grandes pero se observa un aumento en la porosidad del espécimen.

En la figura 37 se muestran las micrografías de titanía con diferentes cantidades de HMoP y calcinadas a 400 y 600 °C. La figura (A) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-1 %-400**. En ésta muestra se observan dos tipos de morfologías. Una en la que se ven agregados típicos de la titanía y la otra son agregados más pequeños en donde se observa mayor porosidad. La figura (B) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-1 %-600**. En ésta muestra se observa una gran aglomeración de pequeños cristallitos de TiO<sub>2</sub> con HMoP; aumentando la porosidad del estructura indicándonos, que existe una correlación entre la concentración de HMoP y temperatura y la porosidad de la espécimen. La foto (C) es de **TiO<sub>2</sub>-HMoP-15 %-400**. En ésta muestra podemos observar que disminuyeron los aglomerados típicos de la titanía y el contraste de más espesor indica la presencia de un espécimen más homogénea en donde el aumento de HMoP incrementa la porosidad de la muestra a pesar de que se calcinó a una baja temperatura. En (D) se muestra la fotografía tomada a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-15 %-600**. En ésta muestra se observa un aumento de tamaño en los aglomerados lo que indica que hay una relación entre la formación de éstos aglomerados y la temperatura a pesar de que la concentración de HMoP sea la misma. De la micrografía podemos observar que la morfología del espécimen cambia drásticamente. (E) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-25 %-400**. Con ésta muestra se confirma que bajando la temperatura de calcinación aunque aumentemos la concentración de HMoP disminuye la formación de los aglomerados y aumenta la porosidad de la muestra. Lo que indica una correlación directa entre morfología, porosidad, temperatura y concentración de HMoP. La figura (F) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-25 %-600**. En ésta muestra se observa que aumentan los agregados de TiO<sub>2</sub> debido al aumento de temperatura como se observó en los anteriores espécimen aunque los agregados no son tan grandes. Se observa una alta porosidad sobre la superficie de la

muestra. La figura (G) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-50 %-400**. En ésta imagen se observa que al aumentar la cantidad de HMoP y con una temperatura de 400 °C aumenta la cantidad de agregados y disminuye la porosidad. La última figura (H) corresponde a **TiO<sub>2</sub>-HMoP-50 %-600**. La muestra presenta la apariencia de una esponja con muchos poros pequeños. La estructura tiene un contraste homogéneo lo que indica que tiene un espesor constante. No se observan los aglomerados que se presentan en las muestras anteriores. Estos aglomerados no se observan debido a que se calcino a mayor temperatura.



**Figura 36.** Micrografías de titania con diferente contenido de HWP y calcinadas a 400 y 600 °C.



**Figura 37.** Micrografías de titania con diferente contenido de HMoP y calcinadas a 400 y 600 °C.

### 5. 3. 5 Descomposición del 2-propanol.

Los resultados de la actividad catalítica de muestras de titanía-HWP y Titanía-HMoP con diferentes concentraciones de heteropoliácido y calcinadas a 400 y 500 °C se muestran en la tabla 19 y 20. De los resultados correspondientes a las muestras que contiene HWP (tabla 19) se puede observar que la conversión varía fuertemente con el contenido de HWP en las muestras. Para muestras calcinadas a 400 ° y con un bajo contenido de HWP (TiO<sub>2</sub>-HWP 1 y TiO<sub>2</sub>-HWP 15) la reacción se realizó a una temperatura de 150 °C mostrando conversiones del 0.12 y 0.42 respectivamente. En muestras con un 25 % de HWP la reacción se realizó a una temperatura de 100 °C (50 °C menos que en el caso anterior) y la conversión fue del 1.04 %. Para la muestra que contiene el 50 % de HWP se obtuvo un incremento en la actividad y la conversión fue de 10.6 % cuando se utilizó una temperatura de reacción de 100 °C. Cuando se utilizó como catalizador a la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP-1 el único producto que se formó fue el propeno mientras que en las muestras con el 15, 25 y 50 % de HWP propeno y diisopropil éter son los productos con mayor selectividad, aunque, también se observó la formación de acetona en menor cantidad. La actividad es más grande en muestras calcinadas a 600 °C que en muestras calcinadas a 400 °C. En lo que concierne a los patrones de selectividad podemos decir que la selectividad hacia propeno es mayor en muestras de Titanía-HWP-400 que en muestras de Titanía-HWP-600.

La reacción de descomposición del 2-propanol se considera como una buena prueba para evaluar la acidez de sólidos ácidos<sup>246</sup>. La velocidad total determina la acidez total (Bronsted y Lewis), mientras que la selectividad hacia propeno y diisopropil éter esta relacionada con los sitios ácidos Bronsted/Lewis y con la fuerza de éstos<sup>247</sup>. La actividad de los catalizadores fue diferente que tuvo que ser necesaria la evaluación de los catalizadores con el 1 y 15 % de HWP a una temperatura de reacción de 150 °C, mientras que las actividades de las muestras con el 25 y 50 % de HWP fueron obtenidas a una temperatura de calcinación de 100 °C. Los resultados más importantes que relacionan a una total actividad, la conversión para muestras calcinadas a 400 y 600°C muestra la siguiente

tendencia  $\text{TiO}_2\text{-HWP } 50 > \text{TiO}_2\text{-HWP } 25 >> \text{TiO}_2\text{-HWP } 15 > \text{TiO}_2\text{-HWP } 1$ . La misma tendencia se observó en la determinación de la acidez Bronsted para muestras calcinadas a 400 y 600 °C. Desafortunadamente no se puede hacer una correlación entre la acidez Lewis y la actividad y selectividad.

De los resultados correspondientes a la muestra que contiene HMoP (tabla 20) se puede observar que la conversión aumenta con el contenido de HMoP en las muestras. En este caso la única muestra que se probó a una temperatura de reacción de 150 °C fue  $\text{TiO}_2\text{-HMoP}$ , debido a que no se observó actividad de ésta muestra a una temperatura de reacción de 100 °C. Para todas la demás muestras la temperatura de reacción a la que se probaron fue de 100°C. En las muestras calcinadas a 400 ° y con un bajo contenido de HMoP ( $\text{TiO}_2\text{-HMoP } 1$  y  $\text{TiO}_2\text{-HMoP } 15$ ) las conversiones fueron del 0.10 y 0.44 respectivamente. En la muestra con un 25 % de HMoP la conversión fue del 2.26 %. Para la muestra que contiene el 50 % de HMoP aumentó la actividad y la conversión fue de 7.26 %. Cuando se utilizó como catalizador a la muestra  $\text{TiO}_2\text{-HMoP-1}$  el único producto que se formó fue el propeno mientras que en las muestras con el 15, 25 y 50 % de HMoP propeno, el diisopropil éter y la acetona son los productos formados. Cuando se utilizó la muestra con el 15 % de HWP se obtuvo una selectividad del 53.38 % para el propeno, 24 % para la acetona y 22.62 % para el éter. Cuando se utilizó a la muestra que contenía el 25 % de HMoP la selectividad hacia el propeno fue 53.03%, la selectividad a acetona fue 11.89% y la selectividad al éter fue 35.08 %. Los resultados de selectividad para la muestra que contenía el 50 % de HMoP fueron de 52.15% para el propeno, 6.26 % para la acetona y 41.59%. Como se puede observar existe una correlación entre la formación del éter y la disminución en la formación de la acetona y la cantidad de HMoP Adicionado. Cuando se probaron las muestras calcinadas a 600 °C a excepción de la muestra con el 1% en HMoP la selectividad hacia el éter aumenta y también disminuye la cantidad de acetona conforme aumenta la cantidad de HMoP en titanía. Esta reportado que el HMoP además de poseer propiedades ácidas también posee propiedades redox. Esto se confirma por la aparición de la acetona que se su formación se favorece en sitios básicos o redox.

**Tabla 19.** Actividad catalítica para la descomposición del 2-propanol.

Catalizador	*Xa (%mol)	-ra	Selectividad (% mol)		
			C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Acetona	DIPE
TiO <sub>2</sub> / HWP 1-400**	0.12	7.59E-8	100	0	0.00
TiO <sub>2</sub> / HWP 1-600**	0.06	3.58E-8	100	0	0.00
TiO <sub>2</sub> / HWP 15-400	0.42	2.69 E-7	73.50	4.43	22.07
TiO <sub>2</sub> / HWP 15-600**	16.74	1.083-5	89.53	0.00	10.57
TiO <sub>2</sub> / HWP 25-400	1.04	6.72 E-7	70.68	2.22	27.10
TiO <sub>2</sub> / HWP 25-600	4.20	2.71 E-6	62.53	0	37.47
TiO <sub>2</sub> / HWP 50-400	10.63	6.86 E-5	72.83	0.18	26.98
TiO <sub>2</sub> / HWP 50-600	14.84	9.58 E-5	68.94	0.08	30.98

\* Conversión después de 15 minutos de reacción a una temperatura de reacción de 100° C (a excepción de \*\* la temperatura de reacción fue de 150° C). Nomenclatura: C<sub>3</sub><sup>=</sup>= Propeno, DIPE= Diisopropil (Diisopropil éter)



**Tabla 20.** Actividad catalítica para la descomposición del 2-propanol.

Catalizador	*Xa (%mol)	-ra (%mol)	Selectividad (% mol)		
			C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Acetona	DIPE
TiO <sub>2</sub> / HMoP 1-400**	0.10	6.67 E-8	100	0	0
TiO <sub>2</sub> / HMoP 1-600	0.86	5.55 E-7	76.12	10.60	13.28
TiO <sub>2</sub> / HMoP 15-400	0.44	2.81 E-7	53.38	24.00	22.62
TiO <sub>2</sub> / HMoP 15-600	6.75	4.36 E-6	44.70	5.64	49.66
TiO <sub>2</sub> / HMoP 25-400	2.26	1.46 E-6	53.03	11.89	35.08
TiO <sub>2</sub> / HMoP 25-600	1.51	9.72 E-7	51.81	12.02	36.17
TiO <sub>2</sub> / HMoP 50-400	7.26	4.69 E-6	52.15	6.26	41.59
TiO <sub>2</sub> / HMoP 50-600	9.74	6.29 E-6	55.62	3.14	41.24

\*Conversión después de 15 minutos de reacción a una temperatura de reacción de 100° C. (a excepción de \*\* la temperatura de reacción fue de 150° C). Nomenclatura: C<sub>3</sub><sup>=</sup>= Propeno, DIPE= Diisopropil (Diisopropil éter)

### 5. 3 . 6 Espectroscopia UV-VIS.

En la tabla 21 se exponen los valores de las energías de banda prohibida (E<sub>g</sub>), que se determinaron a muestras de Titania-HWP y Titania-HMoP con diferentes cantidades de heteropoliácidos y calcinadas a 400 y 600 °C. Los valores de la E<sub>g</sub> se determinaron de la misma manera, que los valores de E<sub>g</sub> para titanía sulfatada. Utilizando las ecuaciones 11, 12 y 13 y los espectros que se muestran en la figura 38.

**Tabla 21.** Eg (energía de banda prohibida) calculada en electrón-volts para Titania-HPAs. Calcinada a 400 y 600 °C.

<b>Muestra</b>	<b>Eg</b>
TiO <sub>2</sub> -HWP 1-400	3.08
TiO <sub>2</sub> -HWP 1-600	2.96
TiO <sub>2</sub> -HWP 15-400	3.02
TiO <sub>2</sub> -HWP15-600	3.01
TiO <sub>2</sub> -HWP25-400	3.05
TiO <sub>2</sub> -HWP25-600	3.086
TiO <sub>2</sub> -HWP50-400	3.11
TiO <sub>2</sub> -HWP50-600	3.04
TiO <sub>2</sub> -HMoP1-400	3.01
TiO <sub>2</sub> -HMoP1-600	2.99
TiO <sub>2</sub> -HMoP15-400	2.63
TiO <sub>2</sub> -HMoP15-600	2.82
TiO <sub>2</sub> -HMoP25-400	5.58
TiO <sub>2</sub> -HMoP25-600	
TiO <sub>2</sub> -HMoP50-400	2.51
TiO <sub>2</sub> -HMoP50-600	5.20

De los valores correspondientes a las muestras de Titania-HWP, podemos observar que en muestras calcinadas a 400 °C no existe un efecto significativo del contenido de HWP sobre el valor de la Eg, donde este valor varía entre 3.02 a 3.11 Ev. Cuando las muestras se calcinan a 600 °C los valores de Eg disminuyen ligeramente y los valores de Eg varían de entre 2.96 a 3.08 Ev, excepto para la muestra que contiene 25 % de HWP donde los valores de la Eg van de 3.05 a 3.08 cuando la muestra se calcina de 400 a 600 °C.

De los resultados para las muestras de Titania-HMoP, podemos observar que en muestras calcinadas a 400 °C existe un efecto positivo del contenido de HMoP sobre el valor de las Eg, ya que conforme se aumenta la cantidad de HMoP el valor de la Eg

disminuye de un valor de 3.01 eV para la muestra que contiene el 1% de HMoP hasta un valor de 2.51 para la muestra que contiene un 50 % de HMoP. Cuando las muestras son calcinadas a 600 °C los valores de  $E_g$  disminuyen todavía un poco más, desde un valor de 2.99 para la muestra con el 1 % de HMoP hasta un valor de 5.20 para la muestra que contiene un 50 % de HMoP.

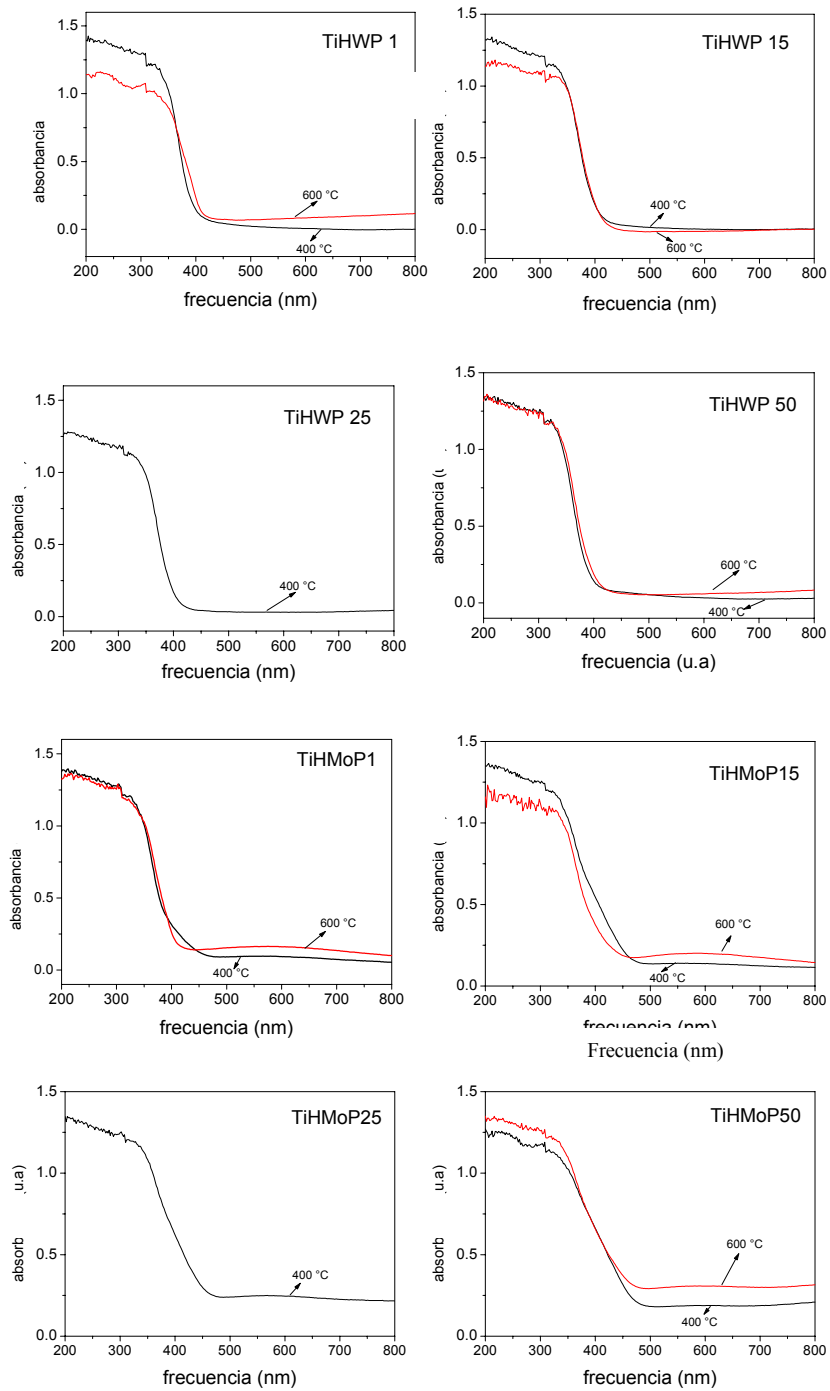
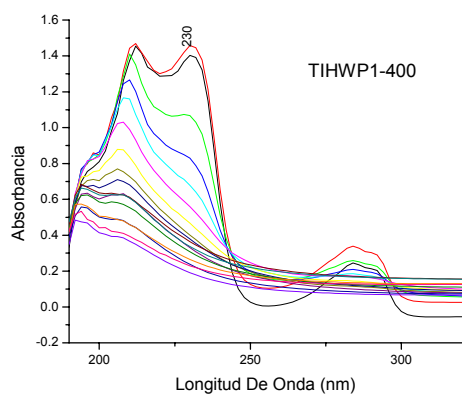


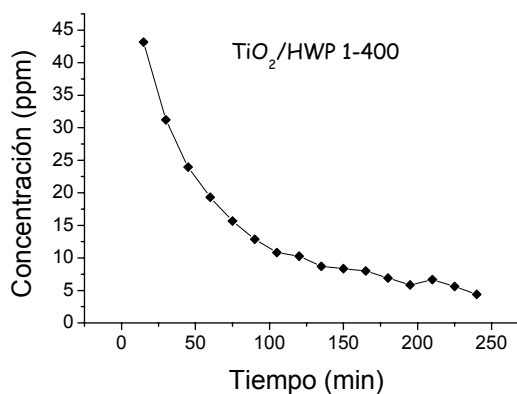
Figura 38. Espectros de UV-VIS de titania-HPAs.

### 5. 3. 7 Degradación fotocatalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Para evaluar la fotoactividad de TiO<sub>2</sub> modificada con heteropoliácidos, se utilizó la reacción de descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>COOH) a temperatura ambiente. Se evaluó la descomposición del ácido en función del tiempo siguiendo el comportamiento de la banda de absorción de UV a 230 nm (figura 39). La evolución de la descomposición de la del ácido en función del tiempo de los fotocatalizadores se muestra en la figura 42.



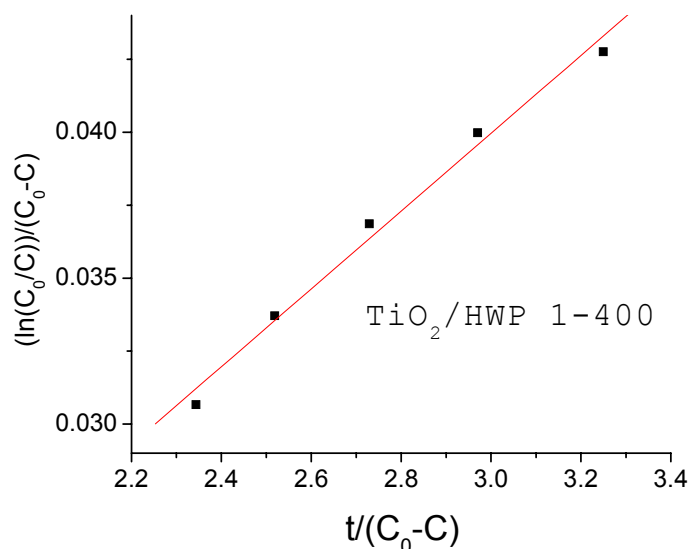
**Figura 39.** Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético



**Figura 40.** Concentración del ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir de las figuras 41-42 y por la aplicación de la ecuación de Langmuir-Hinselwood, para reacciones fotocatalíticas heterogéneas, en una manera similar se reportaron para los fotocatalizadores de titanía sulfatada.

$$t_{1/2} = \frac{[(0.693/k_1k_2) + (C_0/2k_1)]}{\text{mA/V}}$$



**Figura 41.** Representación gráfica del modelo Langmuir-Hinselwood para la descomposición del ácido en titania-HPAs.

Los valores estimados de  $t_{1/2}$  a partir de la figura 42 para la titania modificada con el HWP se presentan en la tabla 22. De éstos valores podemos realizar diferencias entre los fotocatalizadores con el mismo porcentaje de HWP pero calcinados a diferentes temperaturas. Para la titania con el 1% de HWP la fotoactividad es mayor para la muestra calcinada a 600 °C que para la muestra calcinada a 400 °C, debido a que la degradación de la molécula orgánica presenta un tiempo de vida media menor, aunque no existe una gran diferencia entre los valores obtenidos para ambos materiales.

Cuando se aumenta la cantidad de HWP al 15 % se observa una clara diferencia entre las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. En este caso se invierte el comportamiento ya que la fotoactividad es mayor para la muestra calcinada a 400 °C que para la muestra calcinada a 600 °C. Al aumentar la cantidad de HWP al 25 %, se observa el mismo comportamiento que para la muestra que contiene el 1% de HWP, ya que para esta muestra la fotoactividad es ligeramente menor para la muestra calcinada a 600 °C. Pero se

observa también que conforme aumentamos la cantidad del heteropoliácido la fotoactividad disminuye o lo que es lo mismo que el tiempo de vida media va aumentando. Cuando la cantidad agregada de HPA es del 50 % la fotoactividad es menor para la muestra calcinada a 600 °C con respecto a la muestra calcinada a 400 °. Con estos últimos datos podemos deducir que existe una tendencia hacia una menor fotoactividad con forme se aumenta la cantidad de HWP agregada independientemente de la temperatura de calcinación.

**Tabla 22.** Resultados del estudio de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>-HWP.

Fotocatalizador	$k_1$	$k_2$	$k_1k_2$	$t_{1/2}$ (min)
TiO <sub>2</sub> -HWP 1-400	1380	-2.42 E-5	0.00333	48.1
TiO <sub>2</sub> -HWP 1-600	28.2	0.00146	0.0412	40.6
TiO <sub>2</sub> -HWP 15-400	-2.42	-0.0122	0.0295	33.5
TiO <sub>2</sub> -HWP 15-600	7.54	0.00443	0.0334	54.7
TiO <sub>2</sub> -HWP 25-400	-13.1	-0.00197	0.0258	57.8
TiO <sub>2</sub> -HWP 25-600	10.6	0.00325	0.0345	51.4
TiO <sub>2</sub> -HWP 50-400	-0.435	-0.0180	0.00783	75.1
TiO <sub>2</sub> -HWP 50-600	-0.484	-0.0163	0.00788	82.6

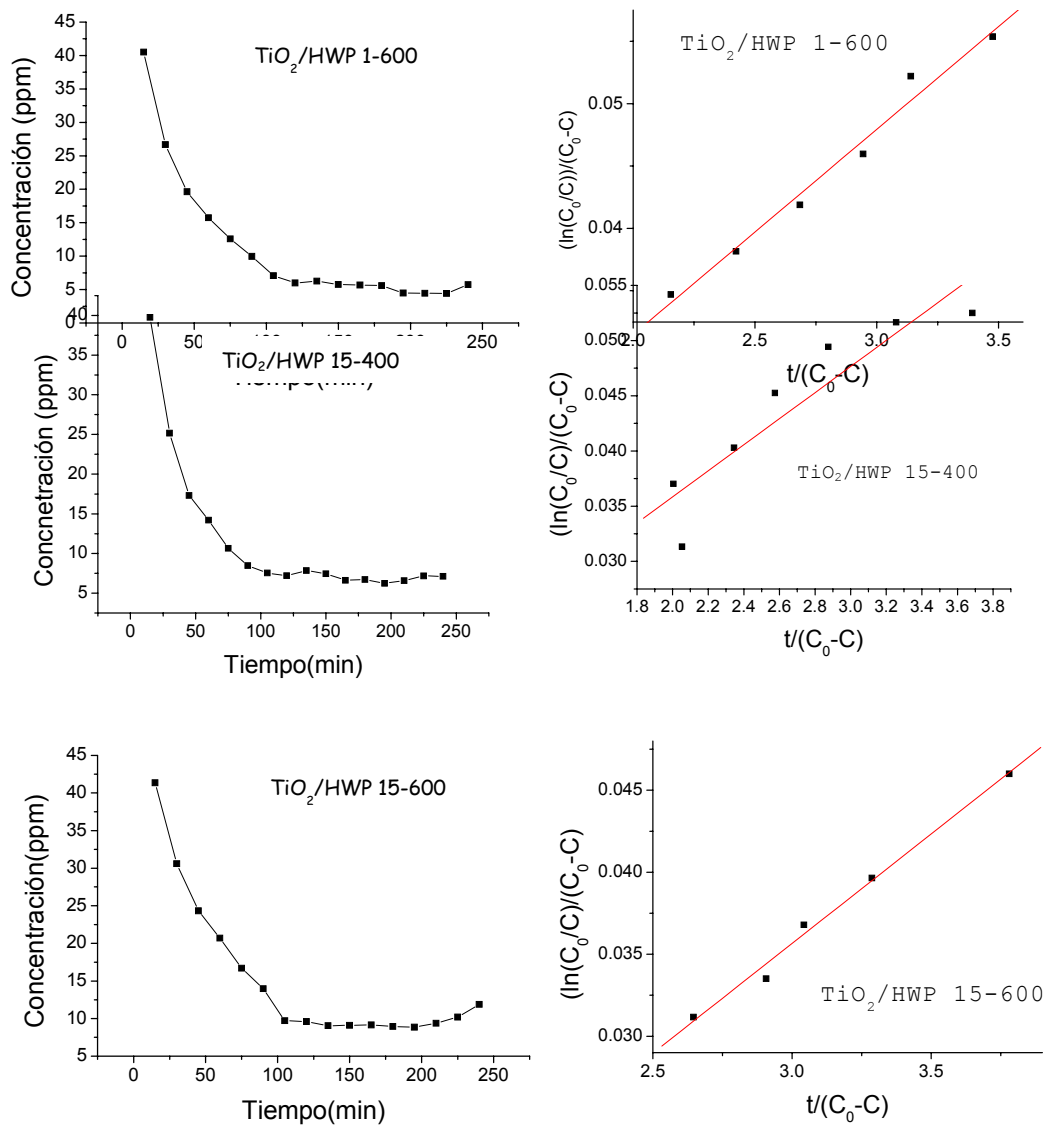
Los parámetros cinéticos para la titanía que contiene el HMoP se reportan en la tabla 23. En estas muestras se observa una clara relación entre la cantidad de HMoP en la titanía y la fotoactividad. La muestra con el menor contenido de HMoP presentan mejor actividad con respecto a las muestras restantes y la muestras calcinada a 600 °C que además presentan mejor degradación que las muestra calcinada a 400 °C. Al aumentar la concentración a un 15 % de HMoP el tiempo de vida media aumenta considerablemente y

es mayor en la muestra calcinada a 600 °C. En las muestras con el 25 y 50 % de HMoP el tiempo de vida media es similar en todas las muestras.

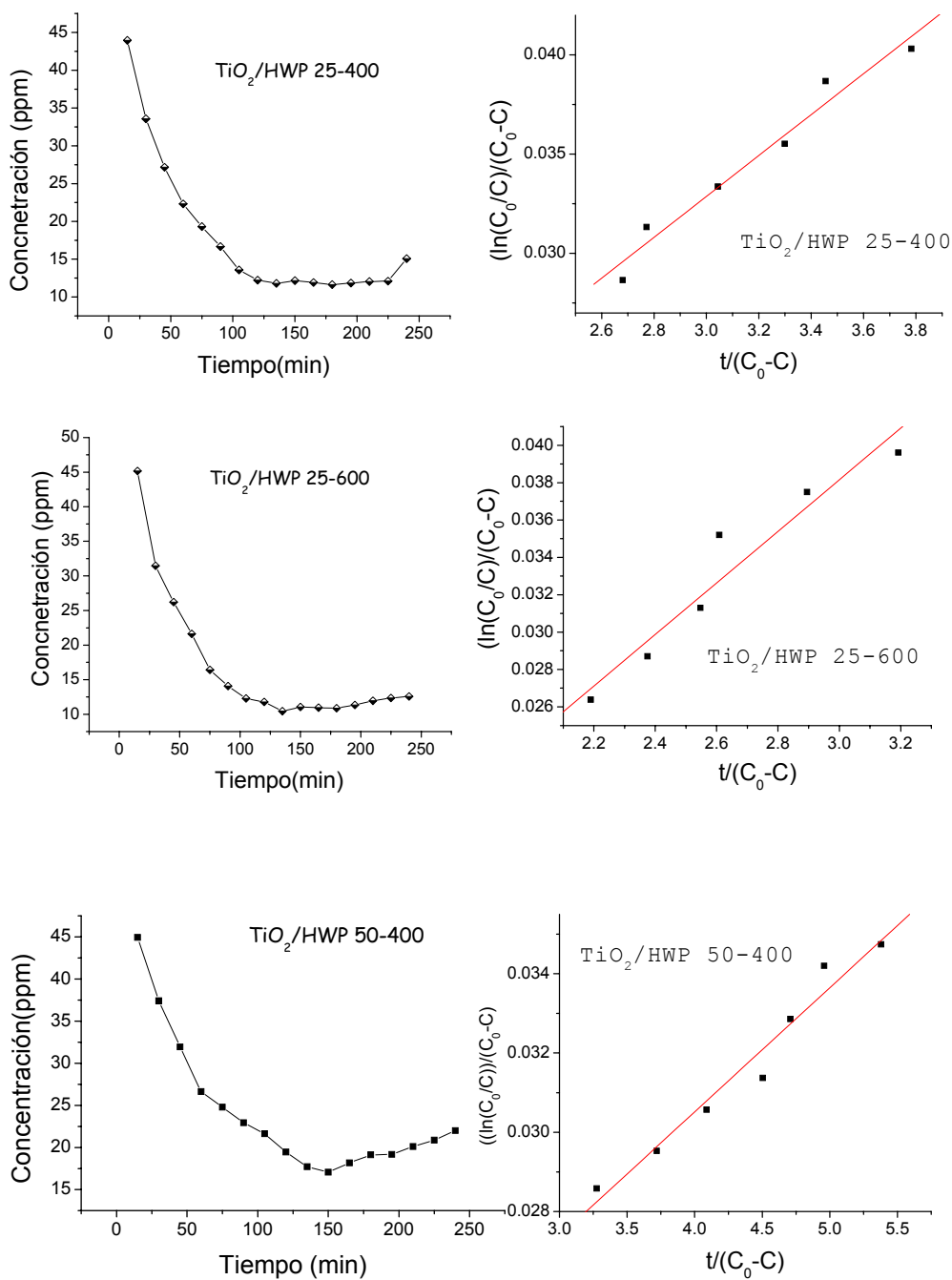
**Tabla 23.** Resultados del estudio de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>-HMoP.

Fotocatalizador	$k_1$	$k_2$	$k_1k_2$	$t_{1/2}$ (min)
TiO <sub>2</sub> -HMoP 1-400	-2.3739	-0.01904	0.0452	26.14
TiO <sub>2</sub> -HMoP 1-600	-0.70038	-0.03084	0.0216	<b>4.41</b>
TiO <sub>2</sub> -HMoP 15-400	-0.8680	0.00864	0.0075	143.88
TiO <sub>2</sub> -HMoP 15-600	-0.5967	-0.00169	0.004225	253.73
TiO <sub>2</sub> -HMoP 25-400	-0.3864	-0.185	0.00715	80.86
TiO <sub>2</sub> -HMoP 25-600	-0.2993	-0.02163	-0.02163	73.47
TiO <sub>2</sub> -HMoP 50-400	-0.9886	-0.01229	0.01215	73.37
TiO <sub>2</sub> -HMoP 50-600	-0.598	-0.02163	0.01925	73.47

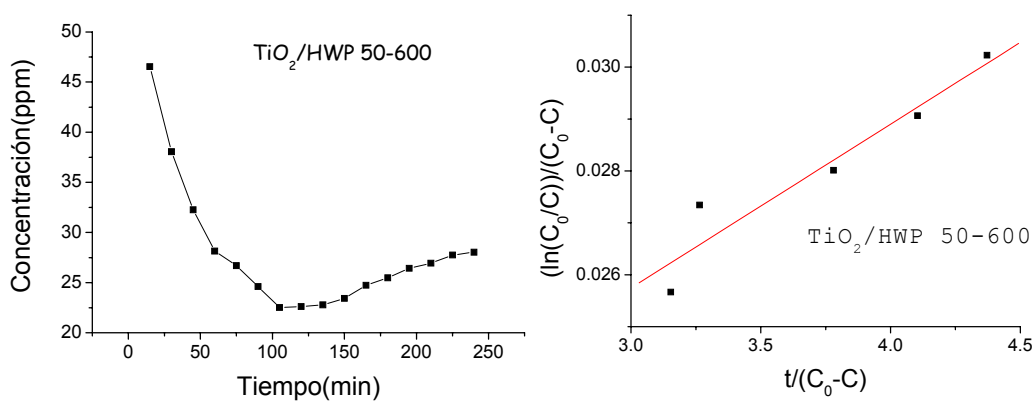




**Figura 42.** Descomposición del ácido 2,4-di cloroacético en función del tiempo y representación grafica del modelo Langmuir- Hinselwood para descomposición del ácido en titanía-HPAs.



**Figura 42.** Descomposición del ácido 2,4-dicloroacético en función del tiempo y representación grafica del modelo Langmuir- Hinselwood para descomposición del ácido en titanía-HPAs.



**Figura 42.** Descomposición del ácido 2,4-di cloroacético en función del tiempo y representación grafica del modelo Langmiur- Himselwood para descomposición del ácido en titania-HPAs.

#### **5.4. CONCLUSIONES.**

Los resultados de rayos X indican la obtención materiales de titanía cristalina con tamaño de cristal máximo de 36 nm cuando las muestras fueron tratadas térmicamente hasta los 800 °C. Los patrones de difracción indican que con el aumento de la cantidad de ácido tungstofosfórico (HWP) o del ácido molibdofosfórico (HMoP) adicionada durante la síntesis de la titanía, estabilizan la estructura cristalina de TiO<sub>2</sub> en su forma anatasa. Se observó formación de WO<sub>3</sub> solo a temperaturas de 800 °C, esto sugiere una gran estabilidad de la estructura Keggi en la titanía.

El análisis de adsorción de piridina por espectroscopia FTIR indica, que las muestras que contienen al HWP y calcinadas a 400 °C poseen sitios ácidos Lewis al igual que las muestras que contiene al HMoP. En estas muestras los sitios Bronsted van apareciendo conforme se aumenta el contenido de HWP o HMoP en la titanía. En muestras calcinadas a 600 °C solo la muestra que contiene el 1 % de HWP no presenta ningún tipo de acidez, en comparación la muestra con 1 % de HMoP solo se observó acidez del tipo Lewis. En todas las demás muestras con HWP o HMoP presentaron ambos tipos de sitios ácidos. Existe una correlación entre la formación de sitios Bronsted y la cantidad de HWP o HMoP agregada, si aumenta el contenido del heteropoliácido aumentan el número de sitios Bronsted, a estos sitios los asociamos al heteropoliácido. Pero no se observó una correlación entre los sitios Lewis y la cantidad agregada de HWP o HMoP, por lo cual estos sitios los asociamos con el soporte (TiO<sub>2</sub>).

Los resultados de las propiedades texturales indican que la adición del heteropoliácidos durante la gelificación del n-butóxido de titanio aumenta el área BET en función de la cantidad agregada de HWP o HMoP. Se observa también que con la adición y aumento de la cantidad de HWP disminuye el efecto de sinterización cuando las muestras son tratadas térmicamente. Para muestras que contienen al HMoP el efecto positivo sobre la sinterización, solo se observa en muestras que contienen el 15 y 25%, mientras que en muestras con la concentración más baja y más alta de HMoP es muy notorio el efecto de sinterización cuando las muestras son calcinadas. En muestras con concentraciones grandes de HWP el diámetro promedio de poro se mantiene casi constante cuando las muestras son

calcinadas de 400 a 600 °C. En contraste en muestras que contienen HMoP el diámetro de poro aumenta en las muestras que contienen la más baja y la más alta concentración de HMoP. Se obtuvieron materiales mesoporosos.

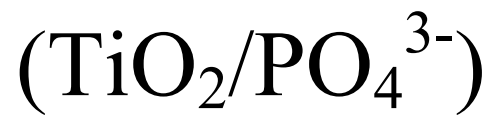
Los resultados de la reacción de descomposición del 2-propanol, indican que los productos obtenidos durante esta reacción fueron la acetona, propeno y diisopropil éter. La mayor selectividad hacia la formación de propeno se obtuvo cuando se utilizó a la muestra de titanía que contenía la menor cantidad de HWP en ambas muestras calcinadas a 400 y 600 °C. Conforme se aumentó la cantidad de HWP tiende a aumentar la cantidad formada del éter. La acetona es el tercer producto formado en menor cantidad y solo se observa su formación en muestras calcinadas a 400 °C. En las muestras de titanía-HMoP la selectividad hacia la formación de propeno disminuye en comparación con las muestras de titanía-HWP, sin embargo la conversión del 2-propanol al isopropil éter aumenta, pero también aumenta la cantidad de acetona formada. La formación de acetona la asociamos con las propiedades redox del Molibdeno.

Los resultados de espectroscopia UV-VIS, indican que en muestras de titanía-HWP no se observa el efecto de la cantidad adicionada de HWP en la titanía sobre el valor de la  $E_g$ , pero sí se observa el efecto de la temperatura de calcinación sobre el valor de la  $E_g$ , a mayor temperatura de calcinación menor valor de  $E_g$ . En muestras titanía-HMoP se observa el efecto del contenido de HMoP sobre el valor de la  $E_g$ , a mayor contenido de HMoP menor valor de  $E_g$  tanto en muestras calcinadas a 400 y 600 °C. En estas muestras también se observa el efecto de la temperatura de calcinación en el valor de la  $E_g$ , a mayor temperatura de calcinación menor valor de la  $E_g$ . Los valores de  $E_g$  dependen del tipo de heteropoliácido usado, los valores de  $E_g$  son pequeños en muestras que contienen HMoP que en muestras que contiene HWP.

Los resultados de la actividad fotocatalítica indican que las muestras titanía-HWP degradaron más eficientemente al ácido 2,4-dicloroacético que las muestras de titanía-HMoP. La fotoactividad disminuye al aumentar la cantidad de HWP o HMoP. Siendo las muestras más activas las que contienen el 1 % de HWP o HMoP.

## VI.

# TITANIA FOSFATADA.



## 6. 1 INTRODUCCION.

Se ha reportado que los óxidos metálicos sulfatados se pueden usar como catalizadores sólidos ácidos debido a la acidez fuerte que generan y que son convenientes para ciertas reacciones, por lo que la mayoría de los trabajos se han concentrado en la investigación de estos sistemas<sup>191, 248</sup>. Sin embargo, existen poco sobre la síntesis y caracterización de las propiedades fisicoquímicas y actividades catalíticas de óxidos metálicos fosfatados, aunque existen varios catalizadores industriales formados de óxidos que contienen ácido fosfórico o iones fosfatos junto con las fases del óxido. La sílice impregnada con ácido fosfórico es el catalizador ácido heterogéneo más usado ampliamente en la industria en la hidratación de olefinas para formar alcoholes<sup>249</sup> y en la oligomerización de propileno<sup>250, 251</sup>. La literatura indica que los iones fosfato estabilizan el soporte y que de alguna manera modifican las propiedades ácido-base del soporte activo<sup>252, 253</sup>. Además, la superficie ácido-base así como las propiedades catalíticas de los materiales fosfatados varían con la variación en el método de preparación<sup>254</sup>.

La nitración de compuestos aromáticos es un importante proceso tanto en la industria como en investigaciones académicas<sup>255-257</sup>. La nitración de tolueno es útil para producir explosivos como 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), intermediarios farmacéuticos como el ácido p-aminobenzoico (PABA) y colorantes intermedios. En éste proceso también son usados los catalizadores homogéneos corrosivos, por lo tanto en los años recientes se esta intentando desarrollar nuevos métodos de nitración utilizando catalizadores sólidos ácidos a base de óxidos fosfatados.

Así como la zirconia sulfatada la titanía fosfatada se ha caracterizado como un material altamente ácido<sup>258, 559</sup>. Parida<sup>259</sup> encontró que la impregnación de la titanía con iones fosfato incrementó la porosidad y la acidez superficial de la titanía y que la presencia de sitios ácidos Bronsted-Lewis varia con la variación del método de preparación. Los materiales que se obtuvieron al mezclar titanía con fosfato de amonio (mezcla sólido-sólido) presentaron sitios básicos superficiales. La titanía fosfatada se puede usar como un

catalizador sólido ácido eficiente en la conversión del 2-propanol a propeno y en la conversión de cumeno a benceno.

En relación a las propiedades fotocatalíticas de la titania fosfatada Yu <sup>260</sup> reportó que la incorporación directa de iones fosfato dentro de la red inorgánica de titania estabiliza la estructura mesoporosa del TiO<sub>2</sub> incrementando significativamente el área superficial y estabiliza la fase cristalina anatasa de la titania. En consecuencia estos materiales mesoporosos de titania fosfatada exhibieron mayor actividad fotocatalítica que la titania pura y el fotocatalizador comercial Degussa P25.

Nosotros utilizamos el método sol-gel para incorporar los iones fosfato y también para preparar titania pura y luego impregnarla con iones fosfato y determinar la diferencia que existe entre los dos métodos de fosfatación sobre las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos.



## 6. 2 EXPERIMENTAL.

### 6. 2.1 Preparación de $TiO_2$ .

$TiO_2$  ( $HNO_3$ ) llamada **TI3N** y  $TiO_2$  ( $NH_4OH$ ) llamada **TI9A**. Se utilizó una parte de las muestras que se prepararon inicialmente y de las cuales también se utilizaron para la parte de sulfatación.

### 6. 2. 2 Fosfatación.

$TiO_2/PO_4$ .

**Impregnación con iones fosfato.** Las muestras TI3N Y TI9A fueron impregnadas con una solución de fosfato de amonio 1N, utilizando 5 ml de esta solución por gramo de material. Las muestras se secaron a 100 °C y la denotamos como TI3N- $PO_4$  y TI9A- $PO_4$ .

**Fosfatación "in situ".** De la misma manera como se preparó la muestra sulfatada "in situ, se preparó ésta muestra, solo que se utilizó ácido fosfórico para ajustar el pH a 3. A ésta la denotamos como TI3- $PO_4$ .

### 6. 2.3 Calcinación.

Todas la muestras denotadas como TI3N, TI9A, TI3N- $PO_4$ , TI9A- $PO_4$  Y TI3- $PO_4$  fueron calcinados a 400 y 600 °C con flujo de aire por 4 horas.

### 6.2. 4 Caracterización.

Las muestras fueron analizadas con la siguiente técnica:

A) Determinación de propiedades texturales.

- B) Adsorción de piridina por espectroscopia FTIR.
- C) Difracción de rayos X
- D) Espectroscopia UV-VIS.
- E) Descomposición del 2-propanol.

Todos estos análisis se realizaron de la misma forma y con los mismos equipos que se utilizaron para caracterizar a la Titania-HPAs.

## 6. 3. RESULTADOS.

### 6. 3. 1 Propiedades de textura.

En la tabla 24 se expresan los valores correspondientes al área y el diámetro promedio de poro de muestras de titania y titania fosfatada calcinadas a 400 y 600 °C. De acuerdo a los resultados podemos hacer varias comparaciones, la primera entre los valores correspondientes a titania y titania impregnada calcinadas a 400 °C. En éste caso las muestras puras presentan mayor área (el área para TI3N es de 121 m<sup>2</sup>/g y para TI9A el área es de 184 m<sup>2</sup>/g) que sus correspondientes muestras impregnadas (73 m<sup>2</sup>/g para la muestra TI3N-PO<sub>4</sub> y de 110 m<sup>2</sup>/g para la muestra TI9A-PO<sub>4</sub>). Sin embargo, cuando las muestras de titania pura son calcinadas a 600° C el área disminuye drásticamente por efecto de sinterización (TI3N con área igual a 23 m<sup>2</sup>/g y TI9A con área igual a 27 m<sup>2</sup>/g), mientras que las correspondientes muestras impregnadas y calcinadas a esta misma temperatura su área es más grande( para TI3N-PO<sub>4</sub> es de 48 m<sup>2</sup>/g y para TI9A-PO<sub>4</sub> es de 119 m<sup>2</sup>/g), esto significa que los iones sulfato hacen más resistentes a las titania sobre el efecto de sinterización y además probablemente la fase cristalina de la titania en es estas muestra en mayor cantidad sea la anatasa y ésta posee áreas grandes.

Con respecto a la muestra fosfatada "in situ" cuando es calcinada a 400°C posee el área mas grande de todas las muestras (209 m<sup>2</sup>/g), mientras que cuando es calcinada a 600 °C el área disminuye casi a la mitad (106 m<sup>2</sup>/g), pero aun ésta área es mucho mayor para esta muestra que para las muestras puras, pero es similar a la muestra preparada a pH 9 impregnada y calcinada a 600 °C, pero estas áreas son más grandes que la de la muestra preparada a pH 3 impregnada y calcinada a 600 °C.

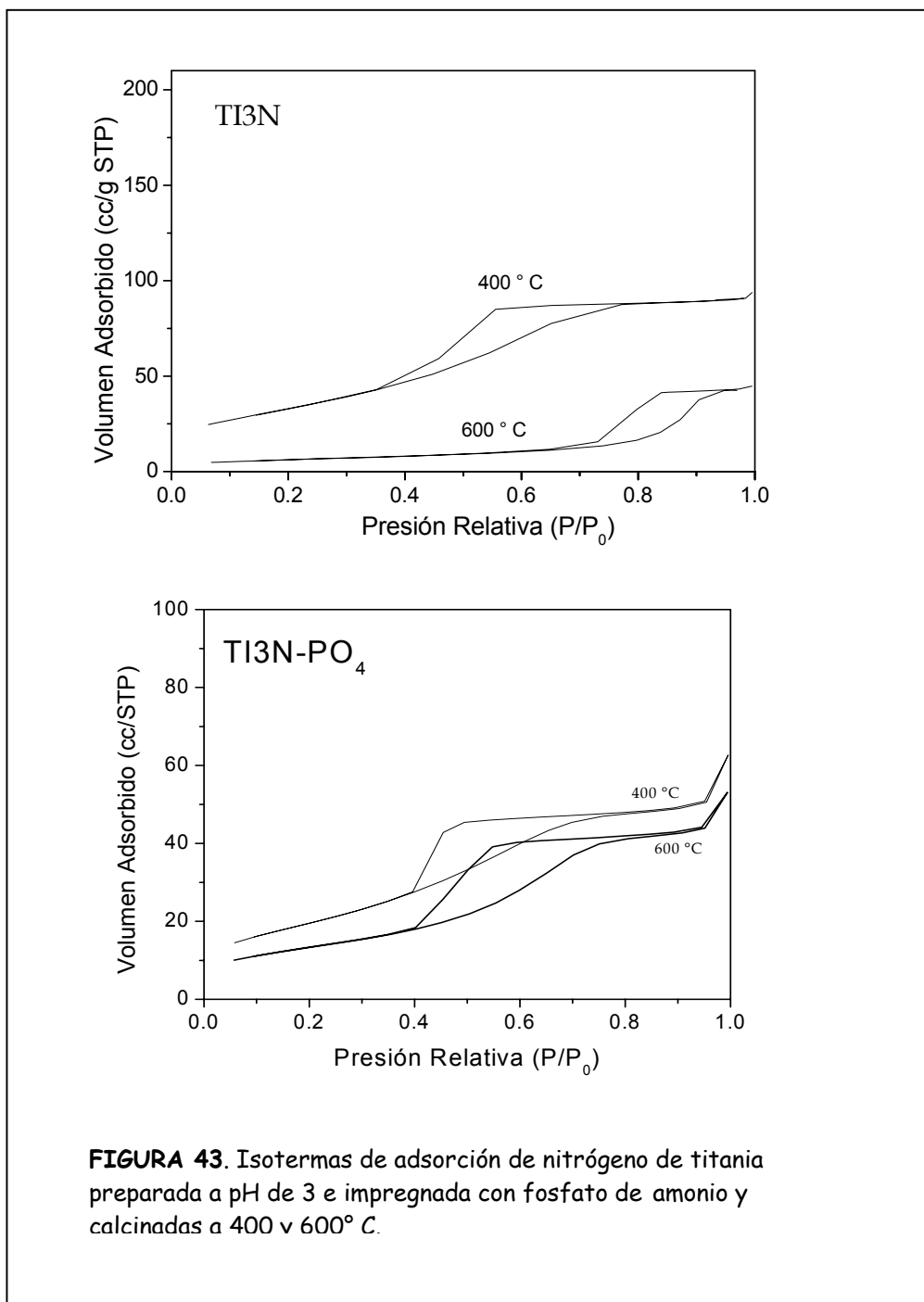
En términos generales en todas las muestra el áreas disminuyen cuando la temperatura de calcinación aumenta debido a que sufren sinterización, pero éste efecto es menor por la presencia de iones fosfato. Corroborándose con el diámetro de poro, ya que en

muestras puras el diámetro de poro aumenta al aumentar la temperatura de calcinación que es obvio por el fenómeno de sinterización, pero en muestra fosfatada por impregnación y en situ el diámetro de poro casi se mantiene igual en muestras calcinadas a 400 °C que en muestras calcinadas a 600 °C.

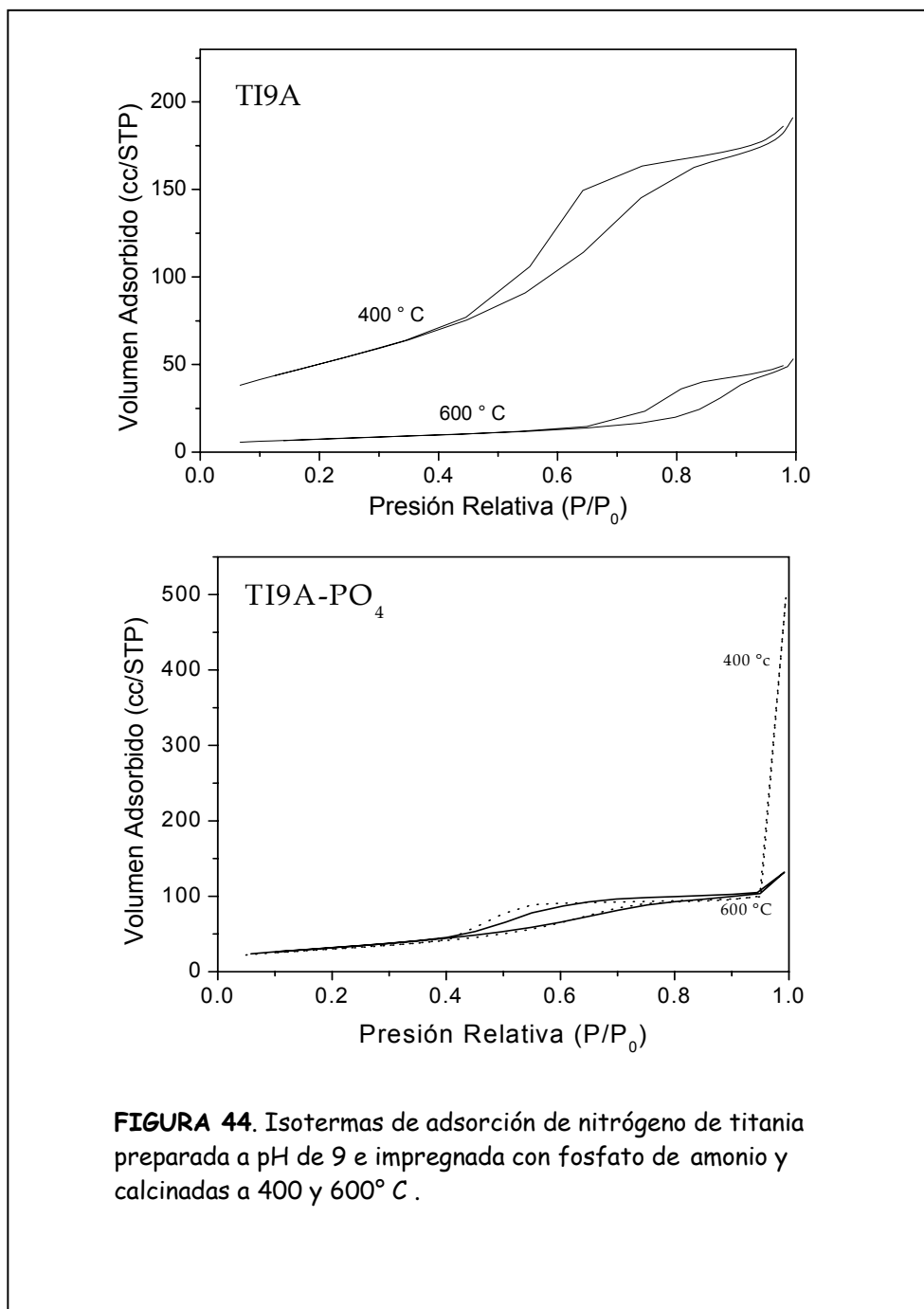
Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para todas las muestras son del tipo IV de acuerdo a la clasificación BDDT, Esto significa la presencia de mesoporosidad (figuras 43, 44 y 45). Los valores del tamaño promedio de poro sustentan la presencia de mesoporosidad en los materiales.

**Tabla 24.** Parámetros de textura de titania y titania fosfatada calcinadas a 400 y 600 °C.

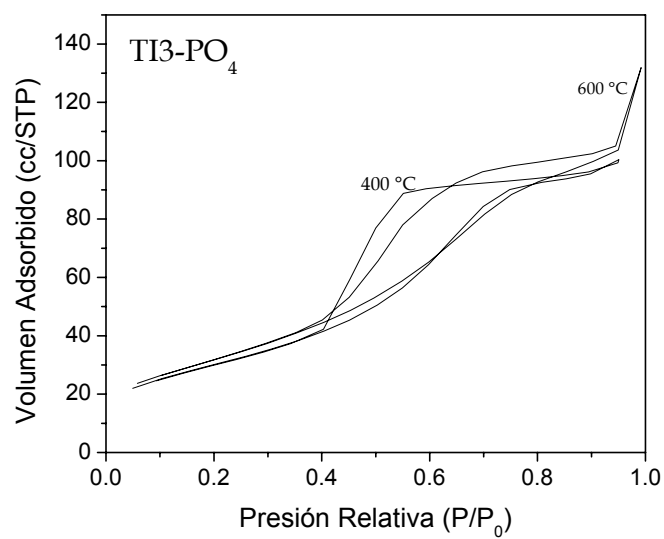
Muestra	Área BET m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro (Å)
TI3N 400	121	47
TI3N 600	23	123
TI3N-PO <sub>4</sub> 400	73	61
TI3N-PO <sub>4</sub> 600	48	58
TI9A 400	184	62
TI9A 600	27	110
TI9A-PO <sub>4</sub> 400	110	57
TI9A-PO <sub>4</sub> 600	119	60
TI3-PO <sub>4</sub> 400	209	62
TI3-PO <sub>4</sub> 600	106	58



**FIGURA 43.** Isothermas de adsorción de nitrógeno de titanía preparada a pH de 3 e impregnada con fosfato de amonio y calcinadas a 400 v 600° C.



**FIGURA 44.** Isothermas de adsorción de nitrógeno de titania preparada a pH de 9 e impregnada con fosfato de amonio y calcinadas a 400 y 600° C .



**FIGURA 45.** Isotermas de adsorción de nitrógeno de titania preparada a pH de 3 y fosfatada "in situ" y calcinada a 400 y 600° C.

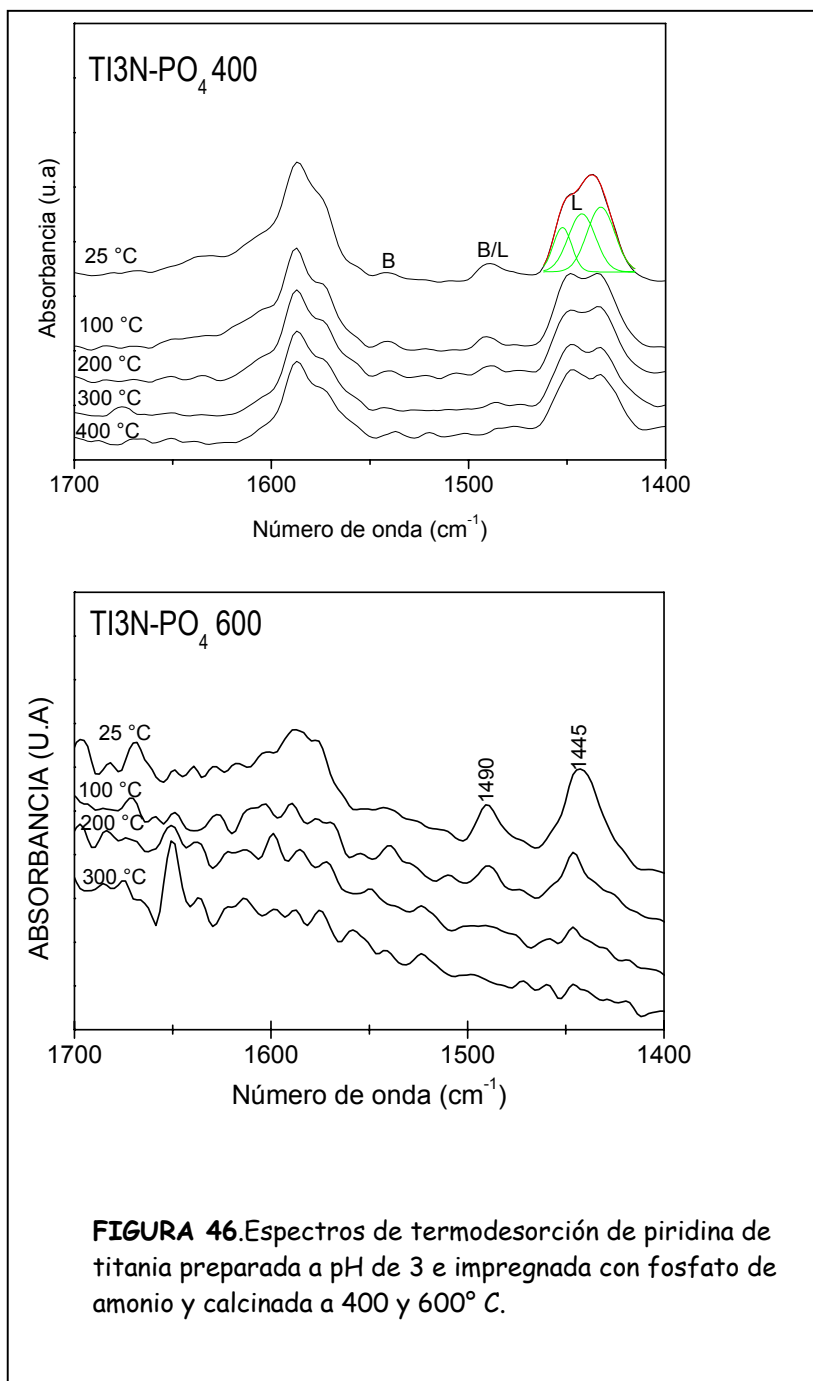


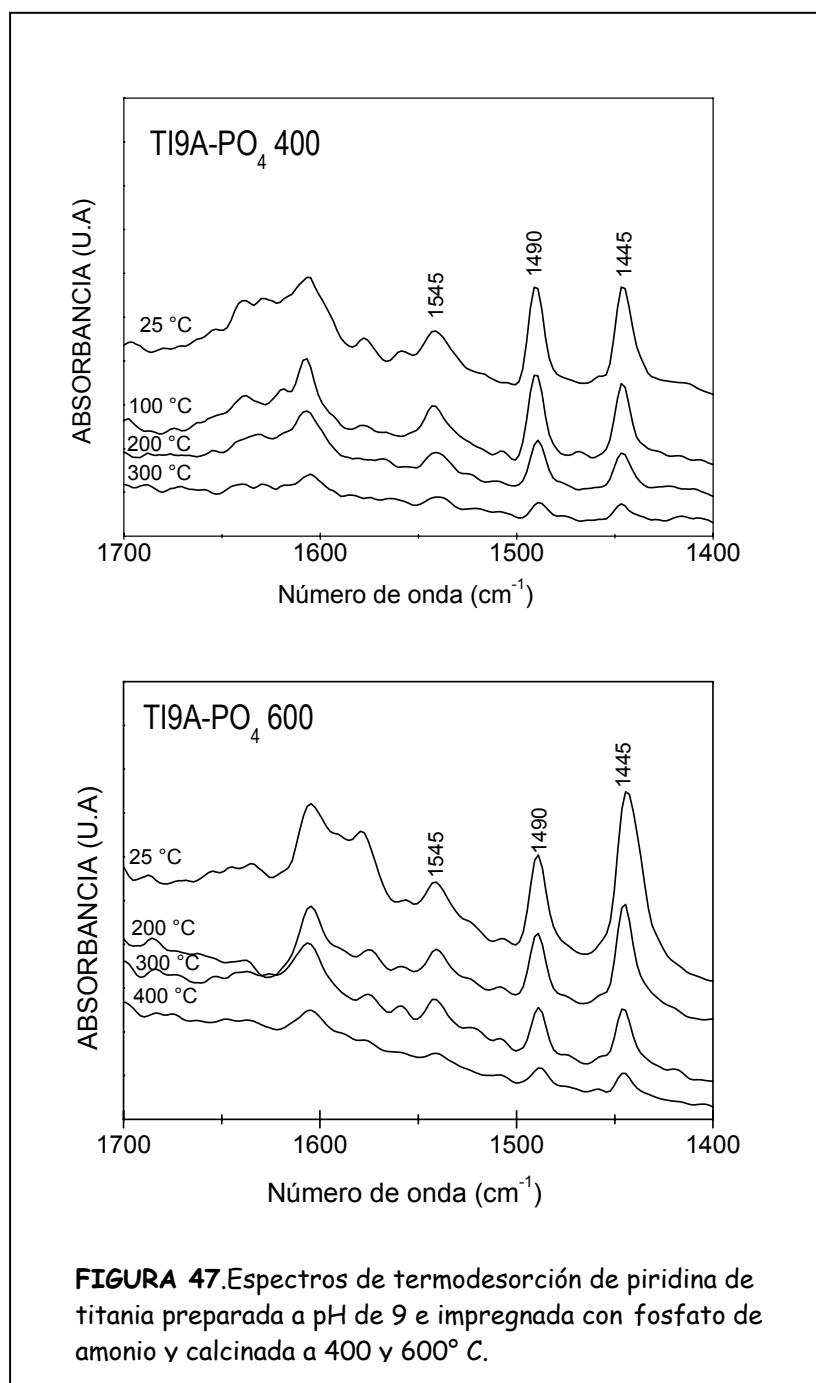
### **6. 3. 2 Adsorción de piridina.**

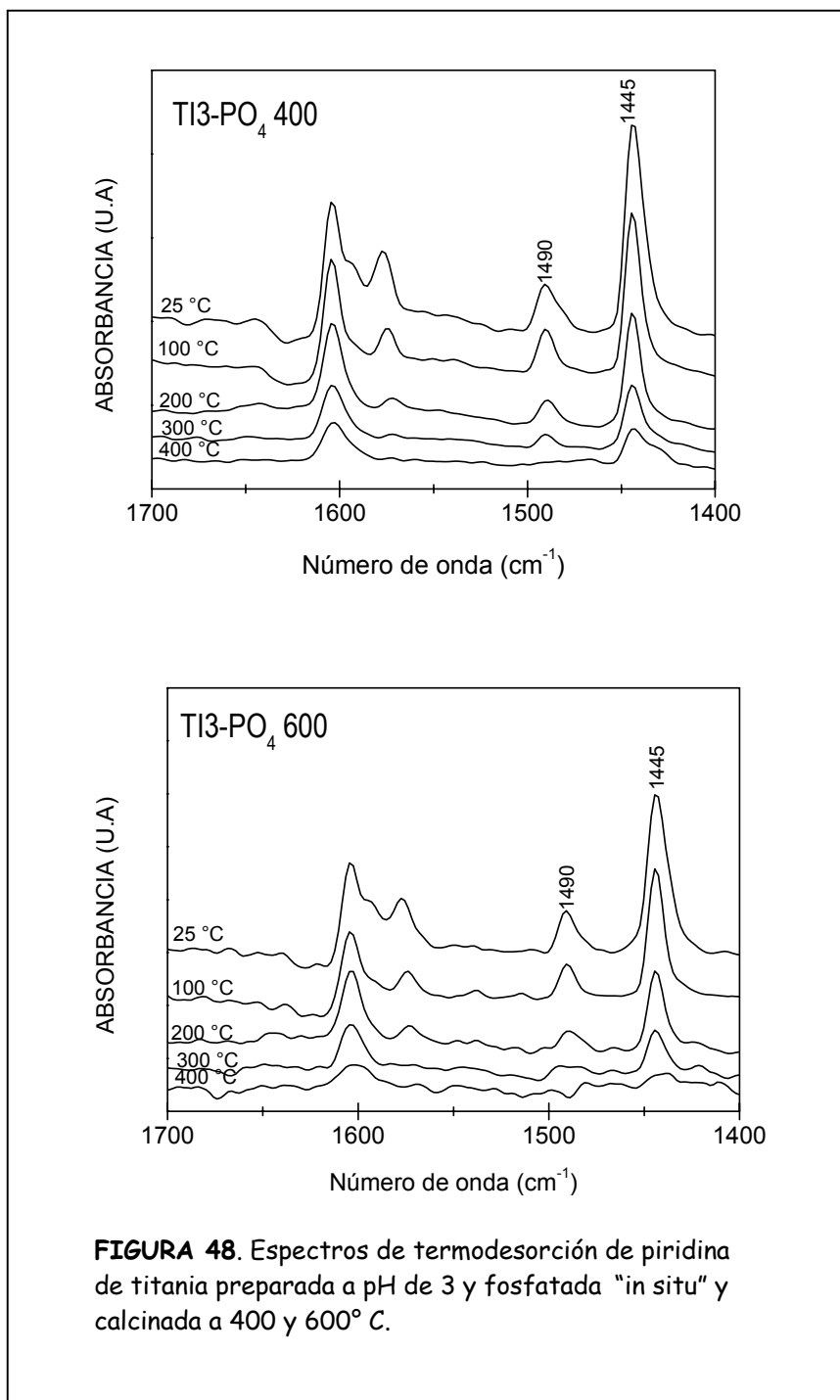
Los espectros de termodesorción de piridina de muestras de titanía fosfatada se muestran en las figuras 46-48. En los espectros de la muestra TI3N-PO<sub>4</sub> calcinada a 400 °C (figura 46) existen sitios ácidos Lewis (banda a 1445 cm<sup>-1</sup>) y sitios ácidos Bronsted de acuerdo a la banda observada a 1445 cm<sup>-1</sup>. Cuando ésta muestra se calcinó a 600 °C solo se observan la banda características de piridina coordinada en sitios Lewis (1445 cm<sup>-1</sup>) y no se observan los sitios Bronsted. Estos sitios Lewis son de fuerza débil debido a que a los 300 °C de desorción prácticamente ya no se notan.

De los espectros de TI9A-PO<sub>4</sub> (figura 47) podemos observar la presencia de los sitios ácidos Lewis (banda a 1445 cm<sup>-1</sup>) pero además y los sitios ácidos Bronsted de acuerdo a la banda que aparece alrededor de los 1540 cm<sup>-1</sup> que indican la presencia de acidez Bronsted. Para estos sólidos la estabilidad térmica de los dos tipos de sitios ácidos es débil debido ya que estas bandas no se observan después de los 300 °C y a los 400 °C prácticamente han desaparecido.

Los espectros de la muestra TI3-PO<sub>4</sub> calcinada a 400 °C (figura 48) indican solo la presencia de sitios ácidos Lewis de acuerdo a la banda localizada a 1443 cm<sup>-1</sup>, al igual que la muestra calcinada a 600 °C solo presenta acidez Lewis (1444 cm<sup>-1</sup>). La estabilidad térmica de estos sitios es fuerte, debido a que la piridina todavía permanece adsorbida a los 400 °C indicando que la fuerza de estos sitios es fuerte.







**FIGURA 48.** Espectros de termodesorción de piridina de titania preparada a pH de 3 y fosfatada "in situ" y calcinada a 400 y 600° C.

### 6. 3. 3 Difracción de Rayos X.

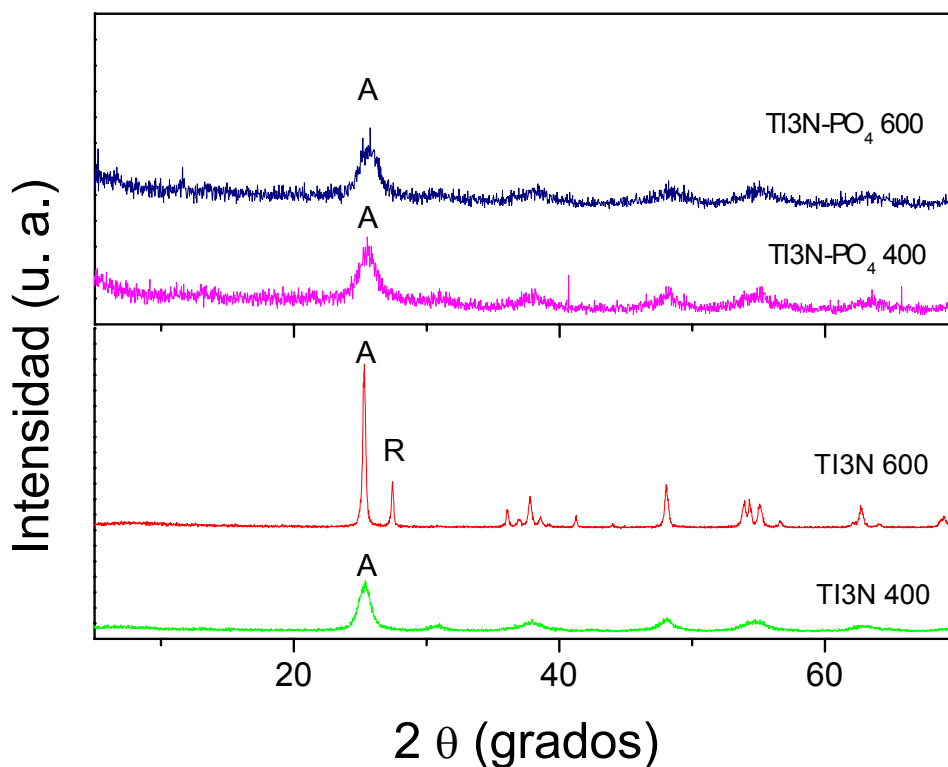
En las figuras 49-51 se presentan los patrones de difracción de rayos X de muestras de titanía y titanía sulfatada calcinada a 400 y 600 °C. En estas figuras se realizó un comparativo entre la muestra pura y la fosfatada con su respectiva temperatura de calcinación. En la figura 49 tenemos a TI3N y TI3N-PO<sub>4</sub>, de ésta figura podemos observar que en la muestra pura calcinada a 400 °C las fases cristalinas de la titanía son anatasa y broquita, sin embargo, cuando se compara con la muestra fosfatada y calcinada a esta misma temperatura solo se observa la fase anatasa. Al aumentar la temperatura de calcinación a 600 °C la muestra pura es una mezcla de fase anatasa y rutilo, mientras que la respectiva muestra fosfatada solo se encuentra en la fase anatasa. Este mismo comportamiento se observó entre las muestras TI9A y TI9A-PO<sub>4</sub> (figura 450).

De los espectros de difracción de rayos X de la muestra fosfatada "in situ" TI3S-PO<sub>4</sub> (figura 51) podemos observar que cuando la muestra esta calcinada a 400 °C esta presenta una mezcla de fases broquita y anatasa, mientras que cuando ésta muestra esta calcinada a 600 °C la única fase presente es la fase anatasa. De acuerdo a lo anterior podemos deducir que los iones fosfatos efectivamente estabilizan la fase cristalina anatasa de la titanía.

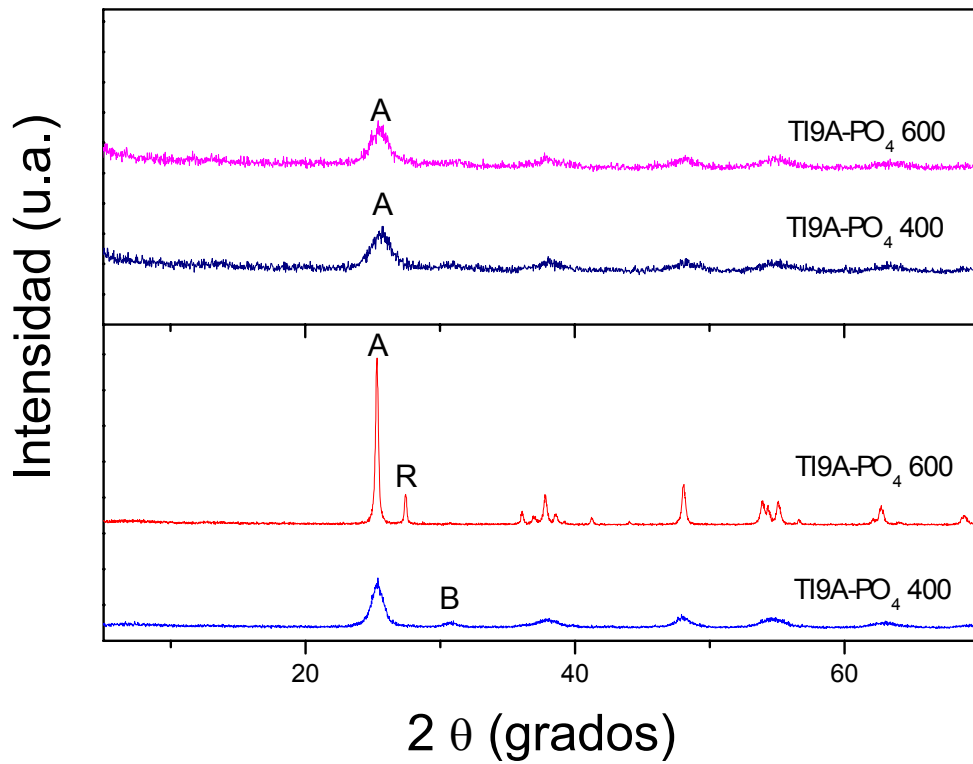
**Tabla 25.** Tamaño promedio de cristal de las fases en función de la temperatura de calcinación. (a corresponde al valor de anatasa, b de broquita y r de rutilo).

Muestra	400 °C	600°C
TI3-PO <sub>4</sub>	7.53 <sup>a</sup>	12.52 <sup>a</sup>
TI3N	18 <sup>b</sup> , 12 <sup>a</sup>	48.5 <sup>a</sup> , 59 <sup>r</sup>
TI3N-PO <sub>4</sub>	5.32 <sup>a</sup>	22.26 <sup>a</sup>
TI9A	25.4 <sup>b</sup> , 11.5 <sup>a</sup>	49 <sup>a</sup> , 63.4 <sup>r</sup>
TI9A-PO <sub>4</sub>	6.11 <sup>a</sup>	19.73 <sup>a</sup>

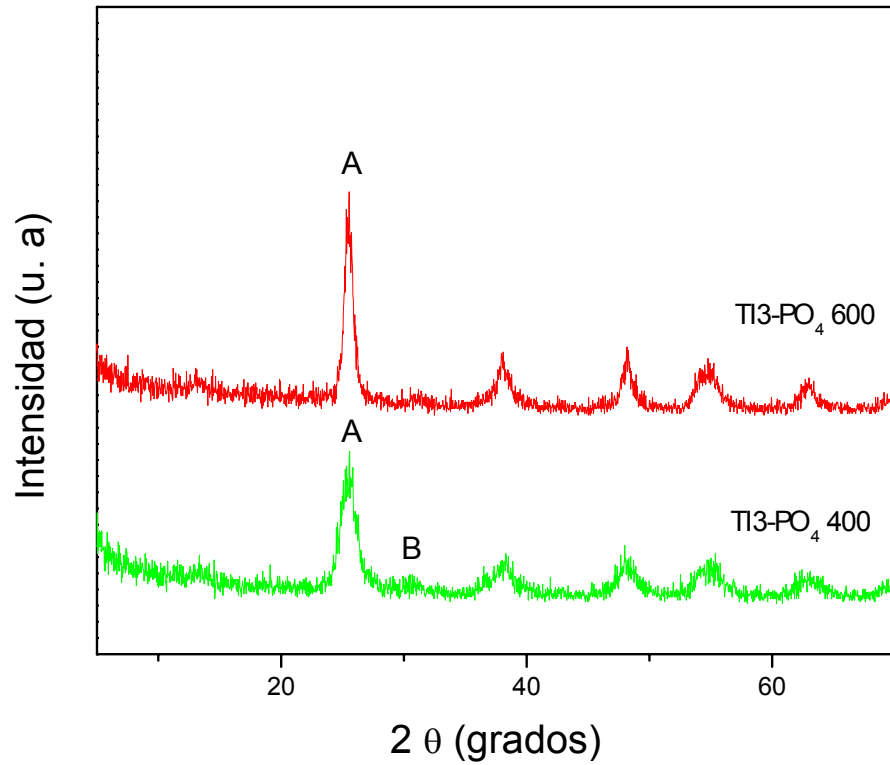
Los resultados de la tabla 25 indican que el tamaño de cristal en las muestras puras (TI3N y TI9A) aumenta considerablemente con el aumento en la temperatura de calcinación, este comportamiento es normal debido al efecto de sinterización que sufren las muestras cuando son calcinadas de 400 a 600 °C. Por otro lado, en las muestras que contienen fosfato no es considerable el crecimiento del tamaño de cristal cuando son calcinadas de 400 a 600 °C. De entre éstas, la muestra sulfatada “in situ” (7.53 nm y 12.53 nm para muestras calcinadas a 400 y 600 °C respectivamente) es la que presenta menor cambio en los valores del tamaño de cristal de una temperatura a otra. Esto indica que los iones fosfato disminuyen el efecto de sinterización y estabilizan la fase anatasa. De los dos métodos de sulfatación, el método “in situ” permite mejor estabilidad de la fase anatasa.



**FIGURA 49.** Patrones de difracción de titanía preparada a pH 3 e impregnada con fosfato de amonio calcinadas a 400 y 600 °C. A y B corresponde a las difracciones de anatasa y broquita respectivamente.



**FIGU FIGURA 50.** Patrones de difracción de titania preparada a pH 9 e así cc impregnadas con fosfato de amonio y calcinadas a 400 y 600 °C. A 600 ° y B corresponde a las difracciones de anatasa y broquita respe respectivamente.



**FIGURA 51.** Patrones de difracción de titania preparada a pH 3 con ácido fosforico (fosfatación " in situ") calcinadas a 400 y 600 °C. A y B corresponde a las difracciones de anatasa y broquita respectivamente.



### **6. 3. 4 Conversión del 2-propanol.**

La reacción de descomposición del 2-propanol realizada sobre muestras de titania fosfatadas produce como productos de reacción al propeno como producto mayoritario y en algunos casos se produce acetona y/o diisopropil éter (tabla 26). Cuando se utilizó a la muestra preparada a pH3 e impregnada (TI3N-PO<sub>4</sub>) se observó mayor conversión para la muestra calcinada a 400 °C (7.96 % mol) que para la muestra calcinada a 600 °C (1.81 % mol), sin embargo, la selectividad hacia la formación de propeno, acetona y diisopropil éter en similar en la muestra calcinada a 400 °C y en la muestra calcinada a 600 °C (selectividad hacia el propeno de 96.23% mol, para acetona de 0.24% mol y para el diisopropil éter de 3.53% mol, para la muestra calcinada a 400 °C y para la muestra calcinada a 600 °C la selectividad hacia propeno fue de 95.41 % mol, para acetona 1.0 % mol y para el diisopropil éter de 3.59% mol). La muestra TI3N-PO<sub>4</sub> presenta acidez del tipo Bronsted y Lewis, que son responsables de la formación del propeno y del diisopropil éter, pero la formación de acetona se debe a la presencia de sitios básicos en estas muestras.

Los resultados para la muestra TI9A-PO<sub>4</sub> indican que la conversión también es mayor en la muestra calcinada a 400 °C (12.88 % mol) que en la muestra calcinada a 600 °C (8.05 % mol), sin embargo la selectividad es diferente en las dos muestras. La selectividad en la muestra calcinada a 400 °C para el propeno es de 96.94 % mol, para la acetona es de 0.10 % mol y para el diisopropil éter es de 2.96 % mol. La selectividad en la muestra calcinada a 600 °C es de 99.14 % mol para el propeno, para la acetona 0.86 % mol, pero no se observó la formación del éter. Estos resultados indican que el propeno se puede formar en sitios ácidos de Lewis o Bronsted o en ambos. Estas muestras también poseen sitios básicos, que fueron responsables de la formación de acetona.

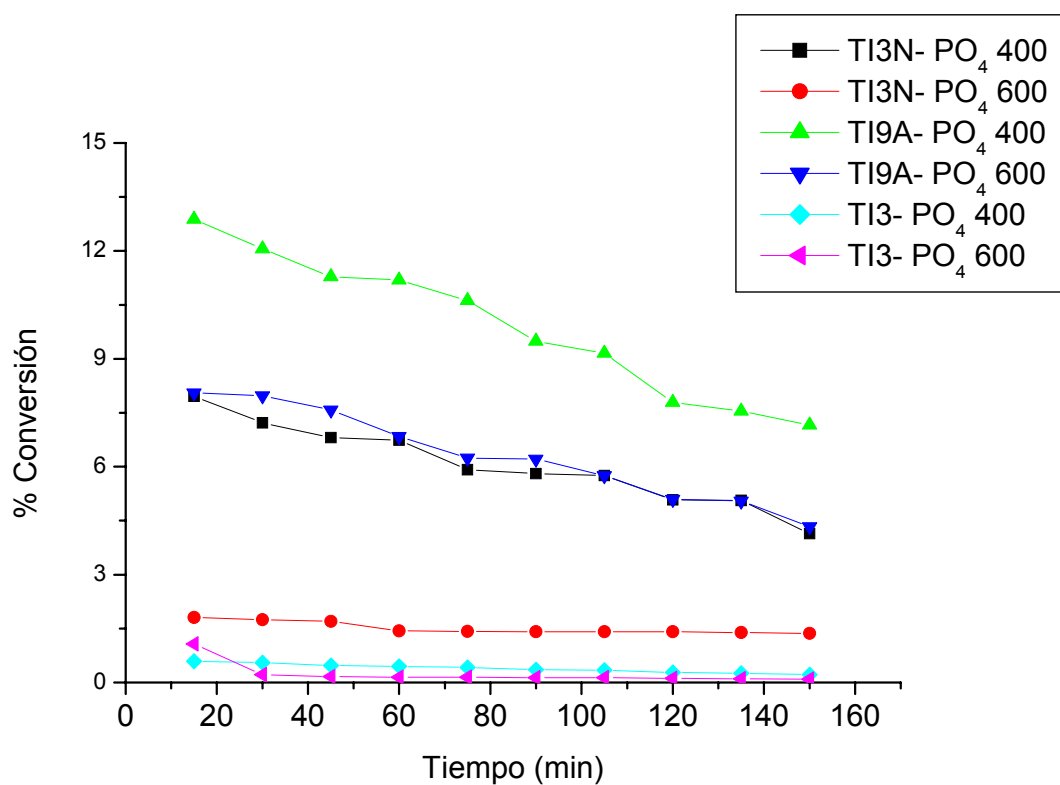
Los resultados para la muestra fosfatada "in situ" TI3-PO<sub>4</sub> indican que la conversión es mayor para la muestra calcinada a 400 °C (0.29 % mol) que para la muestra calcinada a 600 °C (1.07 % mol), sin embargo la selectividad varía en ambas muestras. En ambas muestras los únicos productos formados fueron el propeno y la acetona. Cuando se utilizó a la muestra calcinada a 400 °C la selectividad hacia el propeno fue de 72.04 % mol y para

la acetona fue de 27.96 % mol, estos resultados indican que en ésta muestra existe una considerable cantidad de sitios básicos, además de los sitios ácidos Lewis identificados por adsorción de piridina. Cuando se probó a la muestra calcinada a 600 °C la selectividad hacia la formación de propeno fue del 92.72 % mol y la selectividad hacia la formación de acetona disminuyó a 7.25 % mol. estos resultados indican que los sitios básicos desaparecen cuando se aumenta la temperatura de calcinación y se generan sitios ácidos.

**Tabla 26.** Actividad catalítica para la descomposición del 2-propanol.

<i>MUESTRA</i>	$X_A$ (% mol)	$r_a$ (mol/s g)	<i>SELECTIVIDAD</i> (% mol)		
			<i>PROPENO</i>	<i>ACETONA</i>	<i>DIPE</i>
TI3N-PO <sub>4</sub> 400	7.96	5.14 E -6	96.23	0.24	3.53
TI3N-PO <sub>4</sub> 600	1.81	1.17 E -6	95.41	1.00	3.59
TI9A-PO <sub>4</sub> 400	12.88	8.31 E-6	96.94	0.10	2.96
TI9A-PO <sub>4</sub> 600	8.05	2.5 E-6	99.14	.86	0.00
TI3-PO <sub>4</sub> 400	0.59	3.84 E-7	72.04	27.96	0.00
TI3-PO <sub>4</sub> 600	1.07	6.92 E-7	92.72	7.25	0.00

En la figura 52 se presenta la conversión en función del tiempo, de ésta figura podemos observar que las muestras calcinadas a 400 °C se desactivan con el paso del tiempo. Pero las muestras calcinadas a 600 °C su actividad se mantiene constante en el intervalo de tiempo de análisis.



**Figura 52.** % de Conversión del 2-propanol sobre Titania-PO<sub>4</sub>.

## **6. 4 CONCLUSIONES.**

De acuerdo a los resultados de áreas BET podemos concluir que los iones fosfato tienen el efecto de minimizar la pérdida de área cuando las muestras son calcinadas de 400 a 600 °C. Las muestras con mayor área fueron las fosfatadas “in situ”, esto indica que el método sol-gel dispersa homogéneamente a los iones fosfato mejorando las áreas. Los iones fosfato disminuyen el efecto de sinterización recayendo sobre los valores de área y diámetro de poro que disminuyen muy poco cuando los materiales son calcinados de 400 a 600 °C. De acuerdo a los valores obtenidos del tamaño promedio del diámetro de poro indican que todas las muestras fueron materiales mesoporosos, tal y como se esperaba.

De acuerdo al análisis espectroscópico FTIR de adsorción de piridina, el tipo de acidez que se genera en la titanía por la incorporación de iones fosfato, depende del método de fosfatación. El método de impregnación genera acidez Bronsted y Lewis, mientras que el método “in situ” genera sólo acidez Lewis. Los sitios ácidos son más fuertes en titanía sulfatada "in situ" que en titanía impregnada con sulfato de amonio. Indicando que el método sol-gel es la mejor manera para incorporar iones fosfato.

Los patrones de difracción de rayos X identificaron que los iones fosfato estabilizan la fase anatasa a temperaturas de hasta los 600°C, independientemente del método de fosfatación. Los iones fosfato retardan el crecimiento de los cristales de la anatasa, siendo el método in situ el que retarda más este crecimiento. Los valores de tamaño de cristal indican que se obtuvieron materiales de titanía cristalina con tamaños de cristal menor a los 23 nm.

Los productos de la reacción de descomposición del 2-propanol fueron acetona, propeno y diisopropil éter. Se encontró mejor conversión cuando se utilizaron muestras impregnadas que en la muestra fosfatada in situ. El producto mayoritariamente formado fue el propeno y su formación está asociada con la presencia de sitios Lewis. En menor cantidad se obtuvo al diisopropil éter y su formación está relacionada con la presencia de sitios Bronsted. Mientras, que la formación de acetona se asocia con la presencia de sitios

básicos. En todas las muestras, la presencia de acetona indica que estas muestras poseen dualidad de sitios ácidos y básicos. En menor cantidad los sitios básicos.

## VII. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS.

### 7.1 Análisis de textura.

Los resultados muestran que el efecto de calcinación sobre las áreas BET en titanía sin sulfatar, sulfatada “in situ”, titanía fosfatada y titanía-HPAs provocó una disminución del área cuando las muestras son calcinadas de 400 °C a 600 °C. Esta disminución en área se atribuye a la sinterización, la cual provoca una aglomeración de partículas, aumentando, que aumente el tamaño de cristal, disminuya el área y aumente el diámetro de poro. Sin embargo, la adición de sulfato, fosfato y HPAs reduce significativamente este efecto.

En muestras de titanía sulfatada por impregnación con sulfato de amonio se observó un efecto contrario, el área aumenta cuando las muestras son calcinadas a 600 °C. Por otro lado, se ha puntualizado que el área de las muestra que contienen sulfatos aumenta al aumentar el contenido de iones sulfato, comprobándose en este caso que las muestras con mayor contenido de azufre presentan mayor área (muestras impregnadas). En muestras de titanía-HPAs el área aumenta también conforme se aumenta el contenido de HPA. Sin embargo, entre las muestras fosfatadas, las muestras impregnadas con sulfato de amonio no presentan las áreas más grandes, si no las muestras fosfatadas “in situ”.

De acuerdo a los valores del diámetro de poro, todos los materiales son materiales mesoporosos que concuerdan con las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno que corresponden al tipo IV. El diámetro de poro aumenta al aumentar la temperatura de calcinación en muestras sulfatadas y sin sulfatar. Sin embargo, el valor del diámetro de poro de una temperatura de calcinación de 400 a uno de 600 °C no cambia notablemente en muestras que contienen HPAs y muestras fosfatadas.

### 7.2 Análisis de adsorción de piridina por espectroscopía FTIR.

El análisis de adsorción de piridina indica que muestras sulfatadas, fosfatada y con heteropoliácidos desarrollaron diferentes tipos de acidez. Las muestras sulfatadas por impregnación con sulfato de amonio y calcinadas a 400 °C contienen sitios ácidos Lewis y

Bronsted. La disminución de la intensidad de estas bandas indica la fuerza de los sitios; si la piridina permanece adsorbida en la muestra a una temperatura mayor a los 200 °C se puede decir que los sitios ácidos formados en la titanía sulfatada son fuertes, por el contrario si la piridina permanece adsorbida hasta los 200 °C los sitios ácidos formados en estas muestras son de carácter débil. Cuando las muestras anteriores son calcinadas a 600 °C se desarrollan sitios ácidos Lewis y Bronsted. La fuerza de estos sitios es más grande que en las muestras anteriores ya que la piridina permanece adsorbida hasta los 400 °C. La muestra sulfatada “in situ” calcinada a 400 °C presenta bandas afiladas bien definidas e intensas que corresponden a sitios ácidos Lewis y Bronsted y como estas bandas se observan aún a la temperatura de 400 °C podemos decir que los sitios ácidos son de carácter fuerte. Sin embargo, cuando ésta muestra fue calcinada a 600 °C se identificaron solo sitios del tipo Lewis, los cuales son menos estables que los sitios ácidos encontrados en la muestra anterior, debido a que la banda que los identifica no se observa cuando el proceso de desorción de piridina se lleva a cabo a 400 °C.

Con respecto a las muestras de titanía-HWP, en todas las muestras tratadas a 400 °C, se desarrollaron sitios ácidos Lewis y sitios ácidos Bronsted/Lewis. Cuando la temperatura de desorción aumenta la intensidad de estas bandas disminuye pero permanecen aún después de una temperatura de evacuación de 300 °C, lo que indica que estos sitios ácidos son fuertes. La acidez tipo Bronsted está presente en todas las muestras a excepción de la muestra con un bajo contenido de HWP (TiO<sub>2</sub>-HWP 1). En muestras calcinadas a 600 °C también se desarrollaron los sitios ácidos Bronsted y Lewis, con excepción de la muestra TiO<sub>2</sub>-HWP 1 en la cual no se observó ningún tipo de acidez. La densidad de sitios Bronsted y Lewis indica que cuando los sólidos están calcinados a 400°C existe una buena correlación entre el número de sitios ácidos Bronsted y el contenido de HWP. Si la concentración de HWP aumenta el número de sitios Bronsted también aumenta y su comportamiento permanece durante la termodesorción de piridina. Cuando las muestras están calcinadas a 600 °C no se observa la correlación entre los sitios ácidos Bronsted y la cantidad de HWP agregada, esto se puede deber a la pérdida parcial del HWP durante el tratamiento térmico a 600 °C o por la degradación parcial de la estructura Keggin

en muestras con alto contenido de HWP. No existe una correlación entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y la cantidad de HWP en  $\text{TiO}_2$ . Esto significa que los sitios Lewis están relacionados con las propiedades estructurales del soporte.

En muestras de titanía-HMoP tratadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , la piridina se adsorbió en sitios Lewis y sitios Brønsted/Lewis. Cuando la temperatura de desorción aumenta la intensidad de estas bandas disminuye y en algunos casos ya no se observan a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que indica que estos sitios son menos fuertes que los obtenidos en Titanía-HWP. A excepción de la muestra con un bajo contenido de HMoP ( $\text{TiO}_2$ -HMoP 1) la acidez tipo Brønsted esta presente en todas las muestras. En muestras calcinadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  también se encuentran sitios ácidos Brønsted y Lewis, con excepción de la muestra  $\text{TiO}_2$ -HMoP 1 la cual solo presento sitios ácidos Lewis.

De los valores obtenidos de la cantidad de sitios Brønsted y Lewis presentes en muestras de Titanía-HMoP calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , se puede observar que existe una correlación entre el número de sitios ácidos Brønsted y el contenido de HMoP. Esto quiere decir que cuando aumentamos el contenido del HMoP aumenta la cantidad de sitios Brønsted. Pero, no observamos una correlación entre el número de sitios ácidos de Lewis y la cantidad de HMoP agregada a  $\text{TiO}_2$ . Esto significa que también los sitios Lewis en titanía-HMoP están relacionados a las propiedades estructurales de la titanía.

Con respecto a la titanía fosfatada la muestra preparada a pH 3 con ácido nítrico y calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  posee sitios ácidos Lewis y sitios ácidos Brønsted. Cuando ésta muestra se calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  solo contiene sitios ácidos Lewis. Estos sitios Lewis son de fuerza débil debido a que a los  $300\text{ }^\circ\text{C}$  de desorción la banda que corresponde a la piridina adsorbida en estos sitios prácticamente ya no se observa. La muestra preparada a pH básico e impregnada con fosfato de amonio posee sitios ácidos Lewis, pero además y más notorios son los sitios ácidos Brønsted. Para estos sólidos la fuerza de los dos tipos de sitios ácidos es débil debido ya que estas bandas no se observan después de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y a los  $400\text{ }^\circ\text{C}$  prácticamente han desaparecido. En la muestra preparada “in situ” con ácido fosfórico solo están presentes sitios ácidos Lewis en ambas muestras calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y



600 °C. La fuerza de estos sitios es fuerte, debido a que la piridina todavía permanece adsorbida a los 400 °C indicando que la fuerza de estos sitios es fuerte.

### **7.3 Difracción de rayos X.**

De los resultados de difracción de rayos X de titanía, titanía sulfatada, titanía fosfatada y titanía-HPAs en función de la temperatura de calcinación, se puede determinar que en las muestras las fases cristalinas de la titanía son: broquita, anatasa y rutilo y la formación de estas fases dependen de la temperatura de calcinación. Las muestras puras y sulfatada frescas presentaron las fases anatasa y broquita; pero en muestras frescas y sulfatadas por impregnación, además de éstas fases se observó sulfato de amonio utilizado como el precursor de iones sulfato.

Los valores obtenidos del tamaño de cristal en cada fase indican que la concentración de broquita en todas las muestras calcinadas a 200 y 400°C fue similar (pero el tamaño promedio de cristal fue diferente. Sin embargo, la anatasa tuvo un tamaño de cristal pequeño que creció notoriamente después de calcinar las muestras a 600°C. Cuando la anatasa y rutilo coexisten, el tamaño promedio de cristal es similar. El tamaño de cristal promedio de rutilo creció rápidamente cuando las muestras fueron tratadas térmicamente a 800 °C. Este crecimiento del tamaño de cristal fue favorecido debido a la gran cantidad de vacancias producidas por la salida de los iones sulfato, induciéndose a la difusión de los átomos necesaria para el crecimiento del cristalito.

La presencia de grupos sulfato estabilizó la fase anatasa. Cuando las muestras preparadas con ácido nítrico e hidróxido de amonio fueron calcinadas a 600°C contenían aproximadamente 20 % en peso de rutilo, mientras que la que se preparó con ácido sulfúrico contenía sólo 8 % en peso. La presencia de iones sulfato disminuyó la concentración de rutilo, confirmándose cuando las muestras preparadas con ácido nítrico e hidróxido de amonio antes de tratarlas térmicamente fueron sulfatadas con

sulfato de amonio y calcinadas a 600°C no se observa rutilo si no que son pura anatasa; esto significa que los iones sulfato estabilizaron la fase anatasa.

En la muestra de titanía calcinada a 400 °C las fases cristalinas identificadas fueron anatasa y broquita, sin embargo, cuando se compara con la muestra fosfatada y calcinada a esta misma temperatura solo se observa la fase anatasa. Al aumentar la temperatura de calcinación a 600 °C la muestra pura es una mezcla de fase anatasa y rutilo, mientras que la respectiva muestra fosfatada solo se encuentra en la fase anatasa. Este mismo comportamiento se observó entre las muestras TI9A y TI9A-PO<sub>4</sub>.

Los resultados del tamaño de cristal en las muestras puras (TI3N y TI9A) indican que el tamaño de cristal aumenta considerablemente con el aumento en la temperatura de calcinación, este comportamiento es normal debido al efecto de sinterización que sufren las muestras cuando son calcinadas de 400 a 600 °C. Por otro lado, en las muestras que contienen fosfato no es considerable el crecimiento del tamaño de cristal cuando son calcinadas de 400 a 600 °C. De entre éstas, la muestra sulfatada “in situ” es la que presenta menor cambio en los valores del tamaño de cristal de una temperatura a otra. Esto indica que los iones fosfato disminuyen el efecto de sinterización y estabilizan la fase anatasa. De los dos métodos de sulfatación, el método “in situ” permite la estabilización de la fase anatasa a una temperatura de 600 °C.

#### ***7.4. Reacción de descomposición del 2-propanol.***

Cuando se probaron muestras de titanía sulfatada en la reacción de descomposición del 2-propanol los productos formados durante ésta reacción fueron el propeno, la acetona y diisopropil éter y su selectividad de formación depende de la especie adicionada y de la temperatura de calcinación de las muestras. Los productos obtenidos cuando en la reacción se utilizó a la muestra TiO<sub>2</sub>-pH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calcinada a 400°C fueron el éter como el producto mayoritario, después en menor cantidad al propeno y también se observó la formación de una pequeña cantidad de acetona. La formación de acetona indica la presencia de sitios básicos en esta muestra, por lo tanto esta muestra además de poseer sitios ácidos también

posee sitios básicos. Cuando se probó a la misma muestra pero calcinada a 600 °C los productos formados fueron solo el diisopropil éter en mayor cantidad y en menor cantidad al propeno. Esto indica que esta muestra posee solo sitios ácidos.

Cuando se probaron las muestras impregnadas y calcinadas a 400 °C se obtienen como únicos productos al propeno y acetona, indicando una gran cantidad de sitios básicos en estas muestras. Cuando esta muestra se calcina a 600 °C los productos formados fueron el propeno en mayor cantidad y el diisopropil éter.

Al comparar los resultados obtenidos entre las muestras calcinadas a 600 °C se puede observar que los únicos productos de reacción que se obtuvieron fueron el propeno y el diisopropil éter. Se observa un comportamiento contraste entre la muestra sulfatada “in situ” y las muestras impregnadas. En la muestra sulfatada “in situ” la selectividad hacia la formación del diisopropil éter fue mayor que para la formación de propeno, mientras que en muestras impregnadas el resultado es inverso. De esto, podemos inferir que los iones sulfatos se enlazaron de diferente forma en cada muestra dependiendo del método de sulfatación que se utilizó generando diferentes sitios ácidos. Así, la formación del éter se ve favorecida cuando existen sitios ácidos Lewis, mientras que la formación de propeno se favorece cuando coexisten sitios ácidos Lewis y Bronsted.

La actividad de los catalizadores es de manera diferente en muestras de titanía-HWP, ya que tuvo que ser necesaria la evaluación de los catalizadores con el 1 y 15 % de HWP a una temperatura de reacción de 150 °C, mientras que las actividades de las muestras con el 25 y 50 % de HWP fueron obtenidas a una temperatura de reacción de 100 °C. Los resultados más importantes que relacionan a una actividad total, es que la conversión para muestras calcinadas a 400 y 600°C muestra la siguiente tendencia  $TiO_2\text{-HWP } 50 > TiO_2\text{-HWP } 25 >> TiO_2\text{-HWP } 15 > TiO_2\text{-HWP } 1$ . La velocidad total determina la acidez total (Bronsted y Lewis), mientras que la selectividad hacia propeno y diisopropil éter esta relacionada con los sitios ácidos Bronsted/Lewis y con la fuerza de éstos

En las muestras que contiene HMoP la conversión aumenta con el contenido de HMoP en las muestras. En este caso la única muestra que se probó a una temperatura de reacción de 150 °C fue TiO<sub>2</sub>-HMoP, debido a que no se observó actividad de ésta muestra a una temperatura de reacción de 100 °C. Para todas la demás muestras la temperatura de reacción a la que se probaron fue de 100°C. Cuando se utilizó como catalizador a la muestra TiO<sub>2</sub>-HMoP-1 el único producto que se formó fue el propeno mientras que en las muestras con el 15, 25 y 50 % de HMoP propeno, el diisopropil éter y la acetona son los productos formados. Se encontró, que existe una correlación entre la formación del éter y la disminución en la formación de la acetona y la cantidad de HMoP Adicionado. Cuando se probaron las muestras calcinadas a 600 °C a excepción de la muestra con el 1% en HMoP la selectividad hacia el éter aumenta y también disminuye la cantidad de acetona conforme aumenta la cantidad de HMoP en titanía. Está reportado que el HMoP además de poseer propiedades ácidas también posee propiedades redox. Esto confirma que la formación de acetona se favorece en sitios básicos o redox.

La reacción de descomposición del 2-propanol realizada sobre muestras de titanía fosfatadas produce como productos de reacción al propeno como producto mayoritario y en algunos casos se produce acetona y/o diisopropil éter. Cuando se utilizó a la muestra preparada a pH3 e impregnada (Ti3N-PO<sub>4</sub>) se observó mayor conversión en la muestra calcinada a 400 °C que en la muestra calcinada a 600 °C, sin embargo, la selectividad hacia la formación de propeno, acetona y diisopropil éter es similar en ambas muestras. Estas muestras presentan acidez del tipo Bronsted y Lewis, que son responsables de la formación del propeno y del isopropil éter, pero la formación de acetona se debe a la presencia de sitios básicos en estas muestras.

En la muestra preparada a pH9 e impregnada con fosfato de amonio la conversión también es mayor en la muestra calcinada a 400 °C que en la muestra calcinada a 600 °C, sin embargo la selectividad es diferente en las dos muestras. La selectividad en la muestra calcinada a 400 °C para el propeno es de 96.94 % mol, para la acetona es de 0.10 % mol y para el diisopropil éter es de 2.96 % mol. La selectividad en la muestra calcinada a 600 °C es de 99.14 % mol para el propeno, para la acetona 0.86 % mol, pero no se observó la

formación del éter. Estos resultados indican que el propeno se puede formar en sitios ácidos de Lewis o Bronsted o en ambos. Estas muestras también poseen sitios básico, que fueron responsables de la formación de acetona.

Para la muestra fosfatada "in situ" la conversión fue mayor para la muestra calcinada a 400 °C que para la muestra calcinada a 600 °C. Sin embargo, la selectividad varía en ambas muestras. En ambas muestras los únicos productos formados fueron el propeno y e la acetona. Estos resultados indican que en ésta muestra existe una considerable cantidad de sitios básicos, además de los sitios ácidos Lewis identificados por adsorción de piridina. Cuando se probó a la muestra calcinada a 600 °C la selectividad hacia la formación de propeno aumentó y la selectividad hacia la formación de acetona disminuyó. Estos resultados indican que los sitios básicos desaparecen cuando se aumenta la temperatura de calcinación y se generan sitios ácidos.

### **7.5 Espectroscopia UV-VIS.**

Los valores de la  $E_g$  para las muestras de titanía y titanía sulfatada indican que la  $E_g$  tiende a disminuir conforme aumentamos la temperatura de calcinación excepto para la muestra preparada a pH 9 y sulfatada con sulfato de amonio. Las  $E_g$  en muestras sulfatadas son ligeramente mayores que las muestras no sulfatadas. En general todos estos valores están cercanos a el valor de 3.0 eV reportados para titanía.

De los valores de las energías de banda prohibida ( $E_g$ ), de las muestras de Titania-HWP, se observa que en muestras calcinadas a 400 °C no existe un efecto significativo del contenido de HWP sobre el valor de la  $E_g$ , donde este valor varía entre 3.02 a 3.11 eV. Cuando las muestras son calcinadas a 600 °C los valores de  $E_g$  disminuyen ligeramente variando entre 2.96 a 3.08 eV, excepto para la muestra que contiene 25 % de HWP donde los valores de la  $E_g$  van de 3.05 a 3.08 cuando la muestra se calcinan de 400 a 600 °C. Los resultados para las muestras de Titania-HMoP en muestras calcinadas a 400 °C indican un efecto positivo del contenido de HMoP sobre el valor de las  $E_g$ , ya que conforme se

aumenta la cantidad de HMoP el valor de la  $E_g$  disminuye. Cuando las muestras son calcinadas a 600 °C los valores de  $E_g$  disminuyen todavía un poco más.

### **7.6 Actividad fotocatalítica.**

Los resultados de la actividad fotocatalítica indican que las muestras preparadas a pH 3 con  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  y calcinadas a 400°C presentan una reactividad aparente, una velocidad de reacción aparente y un período de vida media de la degradación de la 2,4-DNA similar, sin embargo la diferencia radica en las constantes de adsorción, donde la muestra  $TiO_2$ -pH3- $HNO_3$ -400 presenta una constante de adsorción aparente mas grande que la muestra  $TiO_2$ -pH3- $H_2SO_4$ , lo que indica que el compuesto orgánico se adsorbe más fuerte sobre la superficie del catalizador  $TiO_2$ -pH3- $HNO_3$ -400. Cuando el  $TiO_2$  se impregna con sulfato de amonio ésta presenta una mejor degradación de la 2,4-DNA comparado con las muestras anteriores. Cuando las muestras se calcinan a 600°C, los resultados muestran que la degradación de la 2,4-DNA es mayor en esta muestra que en las muestras calcinadas a 400°C. De los resultados de las muestras  $TiO_2$ -pH9- $HN_4OH$ - $(NH_4)_2SO_4$  calcinadas a 400°C y 600°C, se observa que sus constantes de velocidad aparente son un orden de magnitud mas grandes que las de las muestras preparadas a pH 3, sin embargo las constantes de adsorción son mucho mas pequeñas que los catalizadores preparados a pH 3, lo que da como resultado una reactividad pequeña y un tiempo de vida media en la degradación de la 2,4-DNA más grande.

Haciendo una correlación entra las fases y la fotoactividad podemos deducir que las muestras sulfatadas y calcinadas a 600 °C presentan mejor actividad catalítica debido a que estas muestras contienen los más altos porcentajes de la fase anatasa y está reportado que la fase anatasa presenta mucho mejor actividad que la fase rutilo y broquita. Por otro lado, Se ha reportado que los metales de transición soportados en  $TiO_2$  juegan el papel de atrapadores de electrones mejorando el proceso de oxidación, evitando la recombinación de electrones y huecos formados por irradiación UV. En titanía sulfatada los enlaces  $O=S=O$  anclados a la superficie parece que juegan el mismo papel.

Para evaluar la fotoactividad de  $\text{TiO}_2$  modificada con heteropoliácidos, se utilizó la reacción de descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético a temperatura ambiente. Se evaluó la descomposición del ácido en función del tiempo siguiendo el comportamiento de la banda de absorción de UV a 230 nm y se estimaron los valores de  $t_{1/2}$ . Para la titanía con el 1% de HWP la fotoactividad es mayor para la muestra calcinada a 600 °C que para la muestra calcinada a 400 °C, debido a que la degradación de la molécula orgánica presenta un tiempo de vida media menor, aunque no existe una gran diferencia entre los valores obtenidos para ambos materiales.

Cuando se aumenta la cantidad de HWP al 15 % se observa una clara diferencia entre las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. En este caso se invierte el comportamiento ya que la fotoactividad es mayor para la muestra calcinada a 400 °C que para la muestra calcinada a 600 °C. Al aumentar la cantidad de HWP al 25 %, se observa el mismo comportamiento que para la muestra que contiene el 1% de HWP, ya que para esta muestra la fotoactividad es ligeramente menor para la muestra calcinada a 600 °C. Pero se observa también que conforme aumentamos la cantidad del heteropoliácido la fotoactividad disminuye o lo que es lo mismo que el tiempo de vida media va aumentando. Cuando la cantidad agregada de HPA es del 50 % la fotoactividad es menor para la muestra calcinada a 600 °C con respecto a la muestra calcinada a 400 °C. Con estos últimos datos podemos deducir que existe una tendencia hacia una menor fotoactividad con forme se aumenta la cantidad de HWP agregada independientemente de la temperatura de calcinación.

Los parámetros cinéticos para la titanía que contiene el HMoP indican que en éstas muestras se observa una clara relación entre la cantidad de HMoP en la titanía y la fotoactividad. Las muestras con el menor contenido de HMoP presentan mejor actividad con respecto a las muestras restantes. La muestras calcinada a 600 °C que además presentan mejor degradación que las muestra calcinada a 400 °C. Al aumentar la concentración a un 15 % de HMoP el tiempo de vida media aumenta considerablemente y es mayor en la muestra calcinada a 600 °C. En las muestras con el 25 y 50 % de HMoP el tiempo de vida media es similar en todas las muestras.

## **VIII. CONCLUSIONES GENERALES.**

De acuerdo a nuestra hipótesis, podemos concluir que evidentemente el método sol-gel es un método efectivo para preparar materiales de titania compuestos de cristalitos con tamaños de los nanómetros, además de que nos permitió introducir especies como iones sulfato y fosfato y heteropoliácidos, obteniéndose materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas, que permitieron que estos materiales presentaran actividad catalítica, por lo cual nuestros materiales preparados pueden ser usados en procesos donde se utilicen catalizadores ácidos fuertes, así como también se pueden usar como fotocatalizadores.

De acuerdo a nuestros objetivos planteados podemos concluir lo siguiente:

1. Las condiciones óptimas para obtener titania modificada con iones fosfato, sulfato y heteropoliácidos son:

Los dos métodos utilizados de sulfatación nos permitieron incorporar iones sulfato a la titania. De los dos métodos, el “in situ” proporciona mejores ventajas debido a que este método nos permite introducirlos desde el inicio de la síntesis proporcionándoles una mejor estabilidad térmica hasta una temperatura máxima de 700 °C. Además, los iones sulfato ayudaron a evitar la transición de fase anatasa-rutilo a temperaturas altas (600 °C) ya que la fase obtenida en mayor proporción fue la fase anatasa (92%).

No obstante, el método de impregnación con sulfato de amonio también nos permitió introducir iones sulfato en muestras de titania preparadas a pH básico y ácido, es necesario que las muestras sean calcinadas a una temperatura mínima de 500 °C para que el sulfato de amonio se descomponga y queden los iones sulfatos adheridos a la titania. Además, en estas muestras los iones sulfato son menos estables térmicamente debido a que estos salen de la titania a una temperatura de 650 °C. Sin embargo, cuando estas muestras son calcinadas a 600 °C los iones sulfato retardan al 100 % la transición de fase anatasa-rutilo debido a que la titania esta presente solo en la fase anatasa.



Si bien, solo utilizamos el método “in situ” para introducir a los heteropoliácidos. De esta manera se logró estabilizar su estructura Keggin hasta una temperatura de 600 °C. A la vez se pudo estabilizar al 100 % la fase anatasa hasta una temperatura de 800 °C cuando el contenido de heteropoliácido fue mayor al 1 %.

Tanto el método “in situ” como el de impregnación nos permitieron adicionar iones fosfato a la titanía para obtener materiales con una alta densidad de sitios ácidos. No obstante, se identificaron pequeñas cantidades de sitios básicos en las muestras obtenidas por ambos métodos. Sin embargo, en todas las muestra la única fase cristalina identificada fue la fase anatasa.

2. Debido a que en el proceso sol-gel, durante las reacciones de hidrólisis y condensación se forman partículas coloidales las cuales generalmente son las responsables de las propiedades del sólido resultante, se pudieron obtener materiales de óxido de titanio conformados por pequeños cristallitos con tamaño de cristal menor a los 100 nanómetros. Las especies adicionadas por ambos métodos retardaron el crecimiento de cristal cuando la temperatura de calcinación se aumentó. No hubo un efecto directo entre el tamaño de cristal y método de incorporación de las diferentes especies debido a que en el método de impregnación se partió de sólidos preparados por el método sol-gel los cuales inicialmente tenían cristallitos pequeños y a su vez las especies adicionadas impidieron el crecimiento de estos cristales cuando la temperatura de calcinación se aumentó.

3. La modificación de la titanía con iones sulfato y fosfato y heteropoliácidos permitió obtener materiales sólidos ácidos con una alta densidad de sitios ácidos Bronsted y Lewis. Los sitios Lewis están asociados al cation metálico (Ti), debido a que las especies adicionadas interaccionaron directamente con este átomo, generándole una deficiencia electrónica (esquema 8 y 13), lo cual hace que estos átomos de Titanio sean muy susceptibles de aceptar electrones. Mientras, los sitios Bronsted están asociados a moléculas de agua adsorbidas en el óxido de titanio (esquema 9 y 13) que pueden ceder un protón.

Cuando se introdujeron las diferentes especies desde el inicio de la preparación (“in situ” se obtuvieron sitios ácidos fuertes Bronsted y Lewis, debido a que las especies adicionadas están formando parte de la estructura de la titanía, lo cual hace que se formen enlaces más fuertes.

4. La temperatura de estabilización de la fase anatasa depende de las diferentes especies adicionadas:

La adición de iones sulfato y fosfato nos permitió estabilizar a la titanía como anatasa hasta una temperatura de 600 °C.

La introducción de heteropoliácidos nos permitió estabilizar a la titanía como fase anatasa hasta los 800 °C.

5. El área depende de la fase cristalina de la titanía, ya que se obtuvieron áreas relativamente grandes cuando la titanía se encontró en mayor cantidad como anatasa. Se observó una correlación entre el tamaño de cristal y el área. Cuando la titanía fue anatasa se observaron pequeños agregados cristalinos acumulados unos junto a otros produciendo una estructura mesoporosa y una gran cantidad de área disponible. Cuando se aumentó la temperatura de calcinación el tamaño de cristal aumentó provocando que el área disminuyera y el tamaño de poro aumentara. No obstante, que el tamaño de poro aumentó todos los materiales fueron mesoporosos independientemente de la clase de especie introducida así como de la temperatura de calcinación.

6. La adición de los heteropoliácidos: ácido tungstofosfórico y molibdofosfórico desde el inicio de la preparación de la titanía generó materiales de titanía con propiedades ácidas. Esta fue la mejor manera de lograr la estabilidad de la estructura Keggin hasta una temperatura de 600 °C. Por otro lado, se identificaron sitios básicos o redox en muestras de titanía-HPAs los cuales los asociamos más a la propiedades redox de los átomos metálicos de los heteropoliácidos (W o Mo) debido a que estos sitios aumentaron en cantidad conforme se aumentó la concentración de los HPAs.

7. Los resultados obtenidos de la actividad catalítica en la reacción de descomposición del 2-propanol, indican que la selectividad hacia la formación de los productos depende del método de preparación, de la especie adicionada y de la temperatura de calcinación de las muestras.

La formación del diisopropil éter se favoreció en muestras sulfatadas “in situ”, debido a que estas muestras contienen sitios Lewis fuertes. Mientras que la formación del propeno depende de los dos tipos de sitios ácidos Bronsted y Lewis, presentes en muestras impregnadas con sulfato de amonio y calcinadas a 600 °C.

En muestras fosfatadas la presencia de sitios básicos o redox hacen que se forme la acetona cuando se utilizaron muestras calcinadas a 400 °C. Cuando se utilizaron muestras calcinadas a 600 °C más del 92 % del producto formado fue propeno y no se observó acetona.

En muestras de titanía-HPAs (HWP o HMoP) calcinadas a 400 °C la presencia de sitios básicos o redox hacen que se forme acetona. En muestras calcinadas a 600 °C, la conversión aumenta con el contenido de HPA adicionado. También, la selectividad depende de la cantidad de HPA agregado. Conforme se aumenta la cantidad de HPA la selectividad hacia la formación de propeno disminuye pero aumenta la selectividad hacia la formación del diisopropil éter.

Se observa que existe una correlación entre la cantidad agregada de heteropoliácido y la porosidad, la densidad de sitios ácidos y la actividad catalítica. Conforme se aumenta la cantidad de HPA se obtienen materiales muy porosos, lo cual hace que los materiales posean una gran cantidad de superficie disponible o expuesta con sitios ácidos muy reactivos. Estos sitios aumentan al aumentar el contenido de HPA por lo tanto la conversión aumenta con el aumento de la cantidad de HPA en la titanía. Tal como lo reporta Torres et al.<sup>261</sup> quien indica que la actividad está relacionada con la cantidad de sitios activos en la superficie altamente expuestos.

8. Se obtuvieron valores de  $E_g$  entre 2.5 y 3.5 eV, estos valores se encuentran muy cerca del valor reportado para la titanía. Más sin embargo, el valor de  $E_g$  no fue determinante para la fotoactividad ya que existieron otros factores como la fase cristalina y las especies adicionadas que contribuyeron para obtener una mejor eficiencia fotocatalítica.

9. Aunque las moléculas orgánicas utilizadas en la reacciones fotocatalítica fueron diferentes, sin embargo, los materiales de titanía modificada con las diferentes especies degradaron estas moléculas.

En la degradación de la molécula 2,4-Dinitroanilina, las muestras impregnadas con sulfato de amonio y calcinadas a 600 °C mostraron la más rápida degradación. Debido a que el efecto de los iones sulfato fue la de retardar la combinación de cargas electrón-hueco formadas por la radiación ya que el ion sulfato actúa como receptor de electrones permitiendo que cargas positivas (huecos) queden libres y reaccionen con la molécula orgánica.

En la degradación de la molécula ácido 2,4-dicloroacético las muestras que contienen el menor porcentaje de HWP o HMoP fueron las mejores.

10. Las muestras adecuadas para utilizarlas como catalizadores sólidos ácidos son:

TITANIA SULFATADA:

TiO<sub>2</sub>- pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-600, esta muestra presenta actividad catalítica en la descomposición del 2-propanol, debido a la acidez del tipo Lewis que presentó, además está compuesta en un 92 % de fase anatasa.

TiO<sub>2</sub>- pH3-HNO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-600 y TiO<sub>2</sub>- pH9-NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-600. Estas muestras presentaron actividad catalítica en la reacción de descomposición del 2-propanol debido a la acidez Bronsted y Lewis presente en estas muestras, además la única fase en estas muestras fue anatasa (100%).

TITANIA-HPAs.

TiO<sub>2</sub>-HWP/(15, 25 y 50 % wt) calcinadas a 600 °C. Debido a que cuando fueron probadas en la reacción de descomposición del 2-propanol presentaron la mayor conversión y los productos obtenidos en esta reacción fueron los productos indiscutibles debido a la presencia de solo sitios ácidos.

TiO<sub>2</sub>-HWP/(15, 25 y 50 % wt). Debido a que cuando fueron probadas en la reacción de descomposición del 2-propanol se obtuvo un porcentaje alrededor del 23 al 50 % de diisopropil éter, que es un producto oxigenado alternativo para usarse en la preparación de gasolina reformada.

#### TITANIA FOSFATADA.

Todas las muestras calcinadas a 600 °C fueron las que mejor resultados dieron en la actividad catalítica durante la reacción de descomposición del 2-propanol.

Debido a los resultados obtenidos sobre la actividad fotocatalítica de las muestras y por que fueron las muestras que mejor degradaron a las moléculas orgánicas, las muestras adecuadas para usarlas como fotocatalizadores son:

En la degradación de la molécula orgánica 2,4-dinitroanilina

TiO<sub>2</sub>- pH3-HNO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-600

TiO<sub>2</sub>- pH9-NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-600

Debido a que fueron los fotocatalizadores que mejor degradaron a la molécula orgánica

En la degradación del ácido 2,4-dicloroacético

TiO<sub>2</sub>- HWP 1- 400

TiO<sub>2</sub>- HWP 1- 600

TiO<sub>2</sub>- HWP 15-400

TiO<sub>2</sub>- HWP 25-600

TiO<sub>2</sub>- HMoP 1-400

TiO<sub>2</sub>- HMoP 1-600

Con estas muestras se obtuvieron los mejores resultados.

## IX. RERERENCIAS.

1. Ertl, G.; Knözinger, H.; Wertkamp, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH editors, Alemania, 1997, 910p.
2. Mendoza, D. *Ciencia. Revista de la Academia mexicana de Ciencias* 54,1(2003)23.
3. Yacamán, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B.; Gardea-Terresdey, J. *J. Vac. Sci. Technol. B* 19,4(2001)1091.
4. Chao, L.; Andres, R. P. *J. Colloid Interface Sci.* 165(1994)290.
5. Haber, J. *Pure Appl. Chem.* 63(1991)1227.
6. Ceti, G.; Ciambelli, P.; Perathoner, S.; Russo, P. *Catal. Today.* 75(2002)3.
7. Sheldon, R. A.; Downing, R. S. *Appl. Catal. A: Gen.* 189(1999)163.
8. Pizzio, L. R.; Vázquez, P. G.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N. *Appl. Catal. A: Gen.* 256(2003)125.
9. Albright, L. F. *Oil Gas J.* 26 (1990)70.
10. Gary, J. H.; Handwerk, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics MARCEL DEKKER INC. New York, 1994.
11. Scott, B. *Hydrocarbon Process* (1992)77.
12. Hoffmann, H. L. *Hydrocarbon Process* (1991)37.
13. Arata, K. *Adv. Catal.* 37(1990)165.
14. Satoh, K.; Matsushashi, H.; Arata, K. *Appl. Catal. A: Gen.* 189(1999)35.
15. Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. B* 104(2000)3556.
16. Trolliet, C.; Coudurier, G.; Védrine, J. *Topics in Catalysis* 15,1(2001)73.
17. Huang, Y.; Zhao, B.; Xie, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* 171(1998)65.
18. Yamaguchi, T. *Appl. Catal. A: Gen.* 61(1990)1.
19. Navarrete, J.; López, T.; Gómez, R. *Langmuir* 12(1996)4385.
20. López, T.; Bosch, P.; Tzompantzi, F.; Gómez, R.; Navarrete, J.; López-Salinas, E.; Llanos, M. E. *Appl. Catal. A: Gen.* 197(2000)107.
21. Sohn, J. R.; Jang, H. J. *J. Mol. Catal.* 64(1994)349.
22. Miller, J. B.; Ko., E. I. *J. Catal.* 153(1995)194.
23. Lónyi, F.; Vályon, J.; Engelhardt, J.; Mizukami, F. *J. Catal.* 160(1996)279.
24. Camplo, J. M.; Chiment, M. S.; Martinas, J. M., *Appl. Catal. A: Gen.* 3(1982)315.
25. Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982)315.
26. Hino, M., Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979)1148.
27. Larsen, G.; Loreto, F.; Nasity, M.; Petkovu, Shobe, D. S. *J. Catal.* 164(1996)246.
28. Ko E. I.; Chen, J. P.; Weissmann, J. G. *J. Catal.* 105(1987)511.
29. Morterra, C.; Cerrato, G.; Pinna, M.; Signoretto, M.; Strukul, G. *J. Catal.* 149(1994)181.
30. Morterra, C.; Cerrato, G.; Emanuel, C.; Bolis, V. *J. Catal.* 142(1993)142.
31. Morterra, C.; Cerrato, G.; Diciero, S.; Signoretto, M.; Pinna, F., Strukul, G. *J. Catal.* 165(1997)172.
32. López, T.; Tzompantzi, F.; Navarrete, J.; Gómez, R.; López-Salinas, E. *J. Sol-Gel Sci. And Tech.* 13(1998)317.
33. López, T.; Gómez, R.; Novaro, O.; Figueras, F.; Harmendariz, H. *Appl. Catal. A: Gen.* 125,(1995)217.

34. López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J.; López-Salinas, E.; Tzompantzi, F.; Llanos, M. E. *Appl. Catal. A: Gen.* 197(2000)107.
35. Baiker, A.; Handy, B. E.; Schemal-Marth, M.; Wokaun, A. *J. Catal.* 133(1992)1.
36. Iglesia, E.; Soled, S. L.; Kramer, G. M. *J. Catal.* 144(1993)238.
37. Parkinson, G. *Refining's Clean New Gingle. Chem. Eng.* (1992)35.
38. Unzelman, G. H.; *Options to Meet 1990s Fuel Compositions Rules Timited Oil Gas J.* April, 23 (1990) 91.
39. Dalai, A. K.; Sethuraman, R.; Katikaneni, S. P. R.; Idem, R. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(1998)3869.
40. Samantaray, S. K.; Parida, K. *Appl. Catal A : Gen.* 220(2001)9.
41. Alberti, G.; Cavalagio, S.; Marmottini, S.; Matussek, K.; Megyeri, J.; Szirtes, L. *Appl. Catal. A ; Gen.* 218(2001)219.
42. Signoretto, M.; Pinna, F.; Strukul, G.; Cerrato, G.; Morterra, C. *Catal. Lett.* 36(1996)129.
43. Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* 98(1998)199.
44. Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* 98(1998)171.
45. Pope, M. T. *Heteropoly and Isopolyoxometals* Springer, Berlín, 1983.
46. Kozhevnikov, I. W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37(1995)311.
47. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoliacids in Organic Reaction* Kodansha/VCH, Tokio, 1992.
48. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K. *J. Catal.* 84(1983)402.
49. Rocchiccioli-Delcheff, C.; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibout, J.M. *J. Catal.* 126(1990)591.
50. Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* 103(1999)630.
51. Damyyanova, S.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: Gen.* 144(1996)59.
52. Edwards, J. C.; Thiel, C.; Benac, B.; Knifton, J. F. *Catal. Lett.* 51(1998)77.
53. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* 74(1992)247.
54. Anpo, M. *Res. Chem. Intermed.* 11(1989)67.
55. Cornejo, J.; Steinte, J.; Boehm, H. P. Z. *Naturforschc* 336(1978)1238.
56. Tanabe, K. *New solid and bases their catalytic properties* ELSEVIER, Japan, 1989, 365.
57. Ovestone, J.; Yanagisama, K. *Chem. Matter.* 11(1999)2770.
58. Poullos, I.; Micropoulou, E.; Panou, R.; Kostopoulou, E. *Appl. Catal. B : Environ.* 41(2003)345.
59. Kirk-Othmer *Encyclopedia of chemical technology* 3<sup>ed</sup> ed. John Wiley & Son. New York, Vol.23(1983).
60. Hsu, W. P.; Yu, R.; Matijevic, E. *J. Coll. Interface Sci.* 156(1993)56.
61. Levy, V. *J. Electroceram.* 1(1997)205.

62. Hoffman, M. R.; Martin S. T.; Choi, W.; Bahnmann, D. W. *Chem. Rev.* 95(1995)69.
63. Handy, B. E.; Gorzkowska, I.; Nickl, J.; Baiker, A. *Phys. Chem.* 96(1992)1832.
64. Bondan, G. C.; Thair, S. F. *Appl Catal A: Gen.* 71(1991)1.
65. Bond, G. C. *J. Catal.* 116(1989)531.
66. Sanati, M.; Anderson, A. *J. Mol. Catal.* 59(1990)233.
67. Schilder, H.; Tschudin, H.; Scheneider, M. *J. Catal.* 1478(1994)96.
68. Centi, G.; Nigro, C.; Perathoner, C.; Stella, G. *Catal. Today* 17(1993)159.
69. Haller, G. L.; Desasco, D. F. *Adv. Catal.* 36(1989)173.
70. Hadjivanov, K.; Davydov, A.; Klissurski, D. *Izv. Khim. (Bulg. Akad. Nauk)* 21(1988)516.
71. Handy, B. E.; Gorzkowska, I.; Nickl, J.; Baiker, A. *Phys. Chem.* 96(1992)1832.
72. Economides, N. V.; Peña, D. A., Sminiortis, P. G. *Appl. Catal.B: Environ.* 23 (1999)123.
73. Alan, V.; Chadwick, A. *Chem. Mater.* 10(1998)864.
74. Doherty, S.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* 100(1996)10732.
75. Stathatos, E. *Langmuir* 13(1997)259.
76. Navio, J. A. *Langmuir* 12(1996)2007.
77. Ding, Z. *Langmuir* 16(2000)6216.
78. Ishibashi, K. *J. Phys. Chem.* 104(2000)4934.
79. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* ACADEMIC PRESS INC. USA, 1990.
80. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides, in Progress in solid state chemistry* 18(1988)259.
81. Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New J. of Chem.* 11(1987)663.
82. Klein, C. L.; Ann. *Rev. Mater. Sci.* 15(1985)227.
83. Yoldas, B. E. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 1(1993)65.
84. López, T.; Asomoza, M.; Razo, L.; Gómez, R. *J. Non-Crys. Solid* 108(1989)45.
85. Teicher, S. J.; Nicolaon, B. K.; Vicarini, M. A.; Gardes, G. E. *Adv. Colloid interface sci.* 5(1976)245.
86. Rollinson, C. L. *The chemistry of the coordination compounds* J. C. Ballar (ed), USA, 1956.)
87. Ardor, M.; Magyar, B. *J. ACS* 106(1984)3359.
88. Baran, V. *Coord. Chem. Rev.* 6(1971)65.
89. Wang, C.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* 11(1999)3113.
90. Boonstra, A.; Benars, T. *J. Non-Cryts. Solids* 105(1988)207.
91. Adrianov, K. A. *Metal Organic Polymers* Wiley, USA, 1965.
92. Matsumoto, T.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *J. Phys. Chem. B* 104(2000)1916.
93. Tanabe, K.; Hattori, H.; Sumiyoshi, T.; Tamuru, K.; Kondo, T.; *J. Catal.* 53(1978)1.
94. Bokhimi, X.; Morales, A.; Novaro, O.; López, T.; Chimal, O.; Asomoza, M.; Gómez, R. *Chem. Mater.* 9(1997)2616.



95. Sánchez, E.; López, T.; Gómez, R.; Bokhimi, X.; Morales, A.; Novaro, O. *Solid. State Chem.* 122(1996)309.
96. López, T.; Hernández-Ventura, J.; Gómez, R.; Tzompantzi, F.; Sánchez, E.; Bokhimi, X.; Morales, A. *J. Mol. Catal.* 2595(1999)1.
97. Bokhimi, X.; Boldú, J. L.; Muñoz, E.; Novaro, O.; López, T.; Hernández, J.; Gómez, R.; García-Ruiz, A. *Chem. Mater.* 11(1999)2716.
98. Szabó, Z. G.; Jóvér, B.; Ohmacht, R. *J. Catal.* 39(1975)225.
99. Gervasini, A.; Fenyvesi, J.; Auroux, A. *Catal. Lett.* 43(1997)219.
100. Rioux, R.; Vannice, M. A. *J. Catal.* 216(2003)362.
101. Zhuang, Q., Miller, J. M., *Appl. Catal. A : Gen.* 209,(2001), L1-L6
102. Chen, X.; Shen, Y. F.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *J. Catal.* 197(2001)292.
103. Seo, K. T.; Kang, S.C.; Kim, H. J.; Moon, S. K. *J. Chem. Eng.* 2(1985)163.
104. Yashima, T.; Suzuki, H.; Hara, N. *J. Catal.* 33(1974)448.
105. Rekoske, J. E.; Barteau, M. A. *J. Catal.* 165(1997)57.
106. Wang, J. A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; López, T.; Tzompantzi, F.; Gómez, R.; Navarrete, J.; Llanos, M. E.; López-Salinas, E. *J. Mol. Catal.* 137(1999)239.
107. López, T.; Manriquez, M. E.; Gómez, R.; Campero, A.; Llanos, M. E. *Matt. Lett.* 46(2000)21.
108. Konziger, H.; Schengllia, A. *J. Catal.* 33(1974)142.
109. Satoh, N.; Hayashi, J. I.; Hattori, H. *Appl. Catal. A: Gen.* 202(2000)207.
110. Cai, G.; Lin, Z.; Shi, R.; He, Ch. ; Yang, L. ; Sun, Ch. ; Chang, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* 125(1995)29.
111. Parida, K. M.; Acharya, M.; Samantaray, S. K.; Mishra, T. *J. Coll. Inter. Sci.*217(1999)388.
112. Bondt, N.; Deiman, J. R.; Van Troostwijk, P.; Laaurenburgy, A. *Ann. Chem. Phys.* 21(1977)48.
113. De Boet, J. H. ; Fahim, R.B. *Proc. Koninki Ned Akad Netensahap* B67, 127(1974).
114. Narayanan, C. R.; Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Gorte, R. ; Biaglow, A. *J. Catal.* 138(1992)659.
115. Matsushima, T.; White, J. M. *J. Catal.* 44(1976)183.
116. De Boet, J. H. ; Fahim, R.B. ; Hansen, B. G.; Visseten, W. J. *J. Catal.* 7(1967)163.
117. Knonzinger, H.; Khohnc, K. *J. Catal.* 3(1964)559.
118. Knonzinger, H.; Khohnc, K. *J. Catal.* 5(1966)264.
119. Jaing, J. R.; Pillari, C. N. *J. Catal.* 9(1967)665.
120. Kanna, S. V. ; Pillai, C. N. *Curr. Sci.* 23(1968)665.
121. Pines, H.; Haag, W. O. *J. Am. Chem. Soc.* 83(1961)2847.
122. Parrot, S. L.; Rogers, J. W.; White, J. M. *Appl. Surf. Sci.* 1(1978)443.
123. Cunningham, J.; Hodnett, B. K.; Ilays, M.; Tobin, J.; Leaby, E. L.; Fierro, J. L. G. *Discuss. Faraday Soc.* 72(1981)283.
124. Noller, H.; Ritter, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 180(1984)275.
125. Chang, T. *Oil Gas J.* 34(1999).
126. Marchionna, M.; Di Girolamo, M.; Patrini, R. *Catal. Today* 62(2001)397.
127. Muchhala, M. R.; Sanyal, S. K.; Weller, S. W. *J. Chromatogr. Sci.* 8(1970)127.
128. Kokes, R. J.; Tobin, H. H.; Emmett, O. H. *J. Ame. Chem. Soc.* 77(1955)5860.
129. Hall, W. K.; Emmett, P. H. *J. Ame. Chem. Soc.* 79(1957)2091.

130. Braslasky, S. E.; Houk, K. N. *Pure & Appl. Chem.* 60(1988)1055.
131. Verhoeven, J. W. *Pure & Appl. Chem.* 68(1996)2223.
132. Serpone, N.; Pelizzetti, E. *PHOTOCATALYSIS. Fundamentals and applications* JOHN WILEY & SONS, 1989, New York, 650 p.
133. Serpone, N.; Emeline, A. V. *International Journal of Photoenergy* 4(2002)91.
134. Hoffman, M. R.; Martin, S.; Choi, W.; Bahemann, D. *Chem. Rev.* 95(1995)69.
135. Peral, J.; Domenech, X.; Ollis, D. F. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70(1997)117.
136. Goswami, D. Y. *Engineering of the solar photocatalytic detoxication and disinfection processes, in* K. W. Boer (Ed), *Advances in Solar Energy*, vol. 10, American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, 1995, 165.
137. Malato, S.; Blanco, J. Herrmann, J. M. *Catal. Today* 54(1999)191.
138. Anpo, M.; Higashimoto, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135(2001)123.
139. Corma, A. *Chem. Rev.* 97(1997)2373.
140. Lamberti, C.; Bordiga, S.; Arduino, D.; Zecchina, A.; Geobaldo, F.; Spano, G.; Genoni, F.; Petrinni, G.; Carati, A.; Villain, F.; Vlaic, G. *J. Phys. Chem. B* 102(1998)6382.
141. Dzwigaj, S.; Matsuoka, M.; Franck, R.; Anpo, M.; Che, M. *J. Phys. Chem. B* 102(1998)6309.
142. Dzwigaj, S.; Matsuoka, M.; Anpo, M.; Che, M. *J. Phys. Chem. B* 104(2000)6012.
143. Yamashita, H.; Yoshizawa, K.; Ariyuki, M.; Che, M.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. B* 84(1984)569.
144. Litter, M. I. *Appl. Catal. B: Environ.* 23(1999)89.
145. Yu, J. C.; Lin, J.; Lo, D.; Lam, S. K. *Langmuir* 16(2000)7304.
146. Kwon, Y. T.; Song, K. Y.; Lee, W. I.; Choin, G. J.; Do, Y. R. *J. Catal.* 191(2000)192.
147. Yung, J. C.; Zhang, L. Z.; Yu, J. G. *New. J. Chem.* 26(2002)416.
148. Rusu, C. N.; Yates, J. T. *Langmuir* 13(1997)4311.
149. Litter, M. I.; Navio, J. A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 98(1996)171.
150. Yu, J. C.; Lin, J.; Kwon, R. W. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 111(1997)199.
151. Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Phys. Chem B* 103(1999)114.
152. Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Res. Chem. Intermed.* 17(2001)117.
153. Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Chem. Phys. Lett.* 336(2001)424.
154. Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. *Chem. Phys. Chem. Lett.* (1997)735.
155. Anpo, M.; Aikawa, N.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.* 84(1984)569.
156. Kodama, S.; Nakaya, H.; Anpo, M.; Kubokawa, Y.; Domen, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59(1985)259.
157. Anpo, M.; Takeuchi, M. *J. Catal.* Artículo en impresión.
158. O'Regam, B.; Gratzel, M. *Nature* 353(1991)737.
159. Anpo, M.; Aikawa, N.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.* 88(1984)3998.
160. Anpo, M.; Ichihashi, Y. In. Proc. Of the 15<sup>th</sup> international Congress on Catalysis 1995, 39.

161. Anpo, M.; Shima, T., Kodama, S., Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.* 91(1987)4305.
162. Arata, K.; Hino, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53(1980)535.
163. Arata, K.; Azumi, N.; Sawamura, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48(1975)2944.
164. Arata, K.; Sato, K.; Toyoshima, I. *J. Catal.* 42(1976)221.
165. Yabe, K.; Arata, K.; Thoyoshima *J. Catal.* 57(1977)231.
166. Arata, K.; Hino, M.; Yamagata, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63(1990)244.
167. Huang, Y. Y.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C. *J. Catal.* 18(1997)49.
168. Jacob. E. *U. S. Patent.* 4935212(1990).
169. Burdeniuc, J.; Crabtree, R. H. *Science* 271(1996)340.
170. Okua, A.; Kimura, K.; Sato, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28(1989)1055.
171. Witt, S. D.; Wu, E. C.; Loh, K. L.; Tang, Y. N. *J. Catal.* 71(1981)270.
172. Blake, D. M. *Int. J. Refrig.* 11(1988)239.
173. Colussi, A. J.; Amorebieta, V. T. *J. Catal.* 83(1987)3055.
174. Graham, J. L.; May, D. L.; Dellinger, B. *Environ. Sci. Technol.* 20(1986)703.
175. Forzatti, P.; Lietti, L. *Heterogen. Chem. Rev.* 3(1996)33.
176. Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E.; Fregani, F. *J. Catal.* 155(1996)117.
177. Chen, J. P.; Yang, R. T. *J. Catal.* 80(1992)135.
178. Chen, J. P.; Yang, R. T. *J. Catal.* 139(1993)277.
179. Young, R. A.; Sakthivel, A.; Moss, T. S.; Paiva-Santos, C. O. *J. Appl. Crystallogr.* 28(1995)366.
180. Thompson, P.; Cox, D. E.; Hasting, J. B. *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987)79.
181. Young, R. A.; Desai, P. *Arch. Nauki Mat.* 10(1989) 71.
182. Prince, E. *J. Appl. Crystallogr.* 14(1981)157.
183. Yamagushi, T.; Tuo, J.; Kozo, T. *JACS* 90(1986)3148.
184. Besintel, M.; Saur, O.; Lavalley, J. L.; Manrov, B. A. *Mater. Chem. Phys.* 19(1998)147.
185. Yamaguchi, T.; Tanabe, K.; Kung, Y. *Chem. Phys.* 16(1985)67.
186. Platts, S. N.; Williams T. B. *Acta Crystallogr. B* 49 (1993)428.
187. Cotton, F. A.; Frenz, B. A.; Hunter, D. L. *Acta Crystallogr. B* 31 (1975)302.
188. Bokhimi, X.; Morales, A.; Aguilar, M.; Toledo-Antonio, J. A.; Pedraza, F. *In Hydrogen Energy* 26(2001)1279.
189. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquero, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 57(1985)603.
190. Davis, B. H.; Keogh, R. A.; Srinivasan, R. *Catal. Today* 20(1994)219.
191. Morterra, C.; Cerrato, G.; Bolis, V. *Catal. Today* 17(1993)505.
192. Jin, Y.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.* 90(1986)4 794.
193. Chen, F. R.; Coudurier, G.; Joly, J. F.; Vendirine, J. C. *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 36(1991)878.
194. Grumes, L. A.; Leapman, R. D.; Wilker, C. N.; Hoffmann, R.; Kuns, A. B. *Phys. Rev. B* 25(1982)7157.
195. Al-Rasheed; R.; Cardin, D. J. *Appl. Catal. A: Gen.* 8501 (2003)1.
196. Linsebigier, A. L.; Lu; G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* 95(1995)735.
197. Chen, D.; Ray. A. K. *Appl. Catal. B: Environ.* 21(1999)1.

198. Hermann, J. M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y.; Lassaletta, G.; Gonzales-Elipe, A. R.; Fernandez, A. *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997)219.
199. Misono, M.; Nojiri, N. *Appl. Catal. A: Gen.* 64(1990)1.
200. Chu, W.; Shao, Z.; Sun, W.; Ye, X.; Wu, Y. *Catal. Lett.* 55(1998)57.
201. Ghanbari, A.; Philippou, A.; Dwyer, J.; Andreson, M. *Appl Catal. A: Gen.* 192(2000)57.
202. Herring, A. M.; McCormick, R. L. *J. Phys. Chem. B* 102(1998)3175.
203. Okuhara, T.; Watanabe, H.; Nishimura, T.; Inumaru, K.; Misono, M. *Chem. Mater* 12(2000)2230.
204. Sang, O.; Young, Y.; Dong, K.; Sung, H. *Langmuir* 15(1999)4690.
205. Wu, Y.; Ye, X.; Yang, X.; Wang, X.; Chu, W.; Hu, Y. *Ind. Eng. Chem., Res.* 35(1996)2546.
206. Damyanova, S.; Gomez, L. M.; Bañares, M.A.; Fierro, J. L. G. *Chem. Mater.* 12(2000)501.
207. Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30(1991)34.
208. Pope, M. T.; Muller, A. *Polioxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, 1994.
209. Corma, A. *Chem. Rev.* 95(1998)445.
210. Weakley, T. J. R. *Structure and Bonding* 18(1974)131.
211. Misono, M. *In New frontiers in Catalysis* Elsevier. Amsterdam, 1993,69.
212. Okuhara, T. Mizuno, N.; Misono, M. *Adv. Catal.* 41(1996)113.
213. Misono, M. In Proc. Clima 4th Intern. Conf. Chem. Uses Molybdenum; Mitchell, P. C. H., Eds 1982,289.
214. Misono, M.; Sakata, K.; Yoneda, Y.; Lee, W. Y. In Proc. 7th Int. Congr. Catal. Tokio, 1980,  
Kodansha: Elsevier: Amsterdam, 1981, 1047.
215. Fournier, M.; F-Jantou, C.; Rabia, C.; Hervé, G.; Launay, S. *J. Mater. Chem.* 2(1992)971.
216. Eguchi, K.; Yamazoe, N.; Seiyama, T. *Nippon Kagaku Kaishi* (1981)336.
217. Shikata, S.; Nakata, S.; Misono, M. *J. Catal.* 166(1997)263.
218. Shikata, S.; Nakata, S.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* 100(1995)49.
219. Furuta, M.; Sakata, K.; Misonio, M. Yoneda, Y. *Chem. Lett.* (1979)31.
220. Kozhevnikov, I. *Russ. Chem. Rev.* 56(1987)811.
221. Izumi, Y.; Hasabe, R.; Urabe, K. *J. Catal.* 18(1983)299.
222. Katamura, K.; Nakamura, T.; Sakata, K.; Misomo, M.; Yoneda, Y. *Chem. Lett.* (981)89.
223. Ai, M. *Appl. Catal. A: Gen.* 4 (1982) 245.
224. Hodnett, B. K.; Moffat, J. B. *J. Catal.* 91(1995)93.
225. Akimoto, M.; Tsuchida, Y.; Sato, K.; Echigoya, E. *J. Catal.* 72(1981)83.

226. Misono, M.; Hashimoto, M. *Future Opportunities in Organic Synthesis by Heteropoly Acid Catalysts* 34,3(1992)152.
227. Rocchiccioli-Delcheff, C.; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibout, J. M. *J. Catal.* 126(1999)591.
228. Izumi, Y.; Urabe, K.; *Chem. Lett.* (1981)663.
229. Chwegler, M. A.; Van Bekkum, H.; De Munck, N. A. *Appl. Catal.* 74(1991)191.
230. López, T.; Gómez, R.; Hernández, J. G.; López-Salinas, E.; Bokhimi, X.; Boldú, J. L.; Muñoz, E.; Novaro, O. *Langmuir* 15 (1999) 5820.
231. López-Salinas, E.; Hernández, J. G.; Schiffer, I.; Torres-García, E.; Navarrete, J.; Gutierrez-Carrillo, A.; López, T.; Loticci, P. P.; Versan, D. *Appl. Catal. A: Gen.* 193(2000)215.
232. Cheng, W. C.; Luthra, N. P. *J. Catal.* 109(1988)163.
233. Nowinska, N.; Fiederon, J.; Adamiec, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(1991)749.
234. Brückman, K.; Che, M.; Haber, J.; Tatibout, J. M. *Catal. Lett.* 25(1994)225.
235. Rocchiccioli-Delcheff, C.; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibout, J. M. *J. Catal.* 126(1990)591.
236. Tatibout, J. M.; Montalescot, C.; Brückman, K.; Haber, J.; Che, M. *J. Catal.* 169(1997)22.
237. Bañares, M. A.; Hangchun, H.; Wachs, I. E. *J. Catal.* 155(1995)249.
238. Kastelan, S.; Payen, E.; Moffat, J. B. *J. Catal.* 125(1990)45.
239. Goncharova, O. I.; Davydov, A. A.; Yurieva, T. M.; Khochireva, T. Kh. *Kinet. Katal.* 24(1983) 576.
240. Damyanova, S.; Fierro, J. L. *Chem. Mater.* 10(1998)871.
241. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* 74(1996)591.
242. Essayem, N.; Kieger, N. Coudurier, G; Vedrine, J. C. *Stud. Surf. Sci. Catal. A* 101(1996)591.
243. Guisnet, M. Bichon, Ph.; Gnep, N. S.; Essayem, N. *Top. Catal.* 11-12(2000)247.
244. Essayem, N.; Ben Taarit, Y. Gayraud, P. Y.; Sapaly, G.; Naccache, C. *J. Catal.* 204(2001)157.
245. Kozhevnikov, I. V.; Holmes, S.; Siddiqui, M. R. H. *Appl. Catal. A: Gen.* 214 (2001)47.
246. Ortiz-Islas, E.; Lopez, T.; Navarrete, J.; Bokhimi, X.; Gomez, R. *J. Mol. Catal. A Chem.* 228(2005)345.
247. Manriquez, M. E.; López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004)229.
248. Larsen, G.; Loreto, E.; Raghavan, S.; Parra, R. D.; Querini, C. A. *Appl. Catal. A: Gen.* 139(1996)201.
249. Jones, E. K. *Adv. Catal.* 8,(1956),219.
250. Weisand, E.; Engelhard P. A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968).1811.
-

251. Friedman, P.; Pinder, K. L. *Ind. Eng. Chem.* 10(1971)548.  
252. Basca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V.; Rossi, P. F.; La Ginestra, A.; Patrone, P. *Langmuir* 5(1989)917.  
253. Lewis, J. M.; Kydd, R. A. *J. Catal.* 132(1991)465.  
254. Hess, A.; Kemnitz, E. *Appl. Catal. A.: Gen.* 149(1997)373.  
255. Olah, G. A.; Malhotra, R.; Narang, S. C. *Nitration Method and Mechanisms* VCH, New York, 1998, 59.  
256. Borman, S. *Chem. Eng. News* 17 (1994)18.  
257. Schofield, K. *Aromatic Nitration* Cambridge University Press., Cambridge, 1980.  
258. Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 851(1990).  
259. Parida, M. K.; Acharya, M.; Samataraya, S.; Mishra, T. *J. Coll. Interf. Sci.* 217(1999)388.  
260. Yu, J. C.; Zheng, Z.; Zheng, Z.; Jincai Zh. *Chem. Mater.* 15(2003)2280.  
261. Torres, E.; Canizal, G.; Velumani, S.; Ramírez\_Verduzco, L. F.; Murrieta-Guevara, F.; Ascencio, J. A. *Appl. Phys. A* (2004)2268.