



**Ciencias Básicas e Ingeniería**

**PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS DE ÓXIDOS  
MIXTOS DE  $\text{TiO}_2$ -  $\text{CeO}_2$   
SOL-GEL**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

**PRESENTA**

**I. Q. FÉLIX GALINDO HERNÁNDEZ**

**ASESOR:**

**DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO**

**MAYO DE 2003**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA

C. B. I.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS DE ÓXIDOS  
MIXTOS DE  $\text{TiO}_2$ -  $\text{CeO}_2$   
SOL-GEL

PRESENTA

I.Q. FÉLIX GALINDO HERNÁNDEZ

ASESOR:

Dr. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO

MAYO DE 2003

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>OBJETIVOS</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>CAPITULO I</b>	
<b>MARCO TEÓRICO</b>	5
<i>I.1 Catalizadores</i>	5
<i>I.2 Semiconductores</i>	5
<i>I.3 Características y propiedades de los óxidos TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub></i>	12
<i>I.4 Método Sol-Gel</i>	17
<i>I.5 Caracterización</i>	21
<i>I.5.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)</i>	21
<i>I.5.2 Dimensión Fractal</i>	25
<i>I.5.3 Espectrofotometría Infrarroja</i>	26
<i>I.5.4 Difracción de Rayos X</i>	29
<i>I.5.5 Método de Rietveld</i>	32
<i>I.5.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)</i>	34
<i>I.6 Actividad Catalítica</i>	34
<i>I.7 Fotocatálisis</i>	35
<i>I.7.1 Excitación molecular electrónica</i>	36
<i>I.7.2 Excitación del catalizador con propiedades semiconductoras</i>	36
<i>I.7.3 Proceso de transferencia electrónica fotoinducida en la superficie del catalizador</i>	38

## **CAPITULO II**

<b>EXPERIMENTACIÓN</b>	40
<i>II.1 Síntesis de los catalizadores TiO<sub>2</sub></i>	40
<i>II.2 Síntesis de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> al 10% en CeO<sub>2</sub></i>	41
<i>II.3 Caracterización de los catalizadores TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub></i>	42
<i>II.3.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)</i>	42
<i>II.3.2 Dimensión Fractal</i>	42
<i>II.3.3 Espectrofotometría Infrarroja</i>	43
<i>II.3.4 Difracción de Rayos X</i>	43
<i>II.3.5 Método de Rietveld</i>	44
<i>II.3.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)</i>	45
<i>II.4 Actividad catalítica (reacción de deshidratación de isopropanol)</i>	47
<i>II.5 Fotocatálisis (degradación del fenol)</i>	48

## **CAPITULO III**

<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	50
<i>III.1 Catalizadores TiO<sub>2</sub></i>	50
<i>III.1.1 Caracterización de los catalizadores TiO<sub>2</sub></i>	50
<i>III.1.1.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)</i>	50
<i>III.1.1.2 Dimensión Fractal</i>	60
<i>III.1.1.3 Espectrofotometría Infrarroja</i>	62
<i>III.1.1.4 Difracción de Rayos X</i>	64
<i>III.1.1.5 Método de Rietveld</i>	65
<i>III.1.1.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)</i>	69
<i>III.2 Catalizadores TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub></i>	
<i>III.2.1 Caracterización de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub></i>	72
<i>III.2.1.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)</i>	72
<i>III.2.1.2 Dimensión Fractal</i>	79

<i>III.2.1.3 Espectrofotometría Infrarroja</i>	81
<i>III.2.1.4 Difracción de Rayos X</i>	83
<i>III.2.1.5 Método de Rietveld</i>	85
<i>III.2.1.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)</i>	90
<i>III.3 Actividad catalítica (reacción de isopropanol)</i>	93
<i>III.4 Fotocatálisis (degradación del fenol)</i>	95
<b>CONCLUSIONES</b>	99
<b>REFERENCIAS</b>	101
<b>APÉNDICE A</b>	105
<b>APÉNDICE B</b>	117
<b>APÉNDICE C</b>	125
<b>APÉNDICE D</b>	137
<b>APÉNDICE E</b>	148

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se reporta el efecto del dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) en las propiedades texturales, estructurales y químicas sobre el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) al encontrarse como óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ ).

Para tal efecto se preparó el sistema  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  y su referencia  $\text{TiO}_2$ , bajo las mismas condiciones de síntesis (pH, solvente y tratamiento térmico) con la finalidad de comparar cualitativa y/o cuantitativamente el efecto en sus propiedades ya antes mencionadas.

Los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  sol-gel se prepararon a partir de alcóxido de titanio y nitrato de cerio, modificando el pH de síntesis (3 y 9), solvente (Etanol y ter-Butanol) y se trataron térmicamente a 200, 400, 600 y 800°C para obtener un total de 20 diferentes materiales de  $\text{TiO}_2$  y 20 materiales diferentes de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

Posteriormente se estudiaron sus propiedades texturales, estructurales y fisico-químicas por el *Método BET, Dimensión Fractal (Neimark), Espectrofotometría Infrarroja, Difracción de Rayos X, Método de Rietveld, Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa), Actividad catalítica (reacción de deshidratación de isopropanol) y Actividad Fotocatalítica (degradación de fenol)*.

Los resultados se reportaron en tablas y gráficos conjuntamente para facilitar la discusión y las conclusiones de la investigación.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto del dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas sobre el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) cuando se encuentran como óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ ), así como cuando se modifica el pH y el solvente en el proceso sol-gel y la temperatura de calcinación de los xerogeles.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Sintetizar los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  a partir de n-butóxido de titanio y nitrato de cerio a pH 3 y pH 9, usando como solventes Etanol y ter-Butanol. Tratar térmicamente los catalizadores obtenidos a 200, 400, 600 y 800°C a 2°C / min.

Determinar el efecto del pH y del solvente en:

- a) Área específica
  - b) Volumen de poro
  - c) Diámetro de poro
  - d) Dimensión fractal
  - e) Energía de banda prohibida
  - f) Deshidroxilación
  - g) Cristalinidad
  - h) Tamaño de cristal
2. Determinar la **actividad catalítica** para los catalizadores tratados térmicamente a 400 y 600°C y en los que se encuentre  $\text{CeO}_2$ .
  3. Determinar la **actividad fotocatalítica** para los catalizadores tratados térmicamente a 400 y 600°C y en los que se encuentre  $\text{CeO}_2$ .

## **INTRODUCCIÓN**

Las actividades industriales como la alimenticia, la extractiva, de los colorantes y la farmacéutica entre otras, generan una gran variedad de contaminantes que son desechados en lagos y rios. Estos desechos pueden transformarse a otros productos no nocivos usando catalizadores.

Algunos desechos orgánicos e inorgánicos, son degradados por los procesos convencionales sin embargo otros son muy resistentes a la degradación y son denominados compuestos recalcitrantes (por ejemplo los aromáticos, halogenados, nitrogenados y fosforados y los metales pesados como Cd, Cr, Pb, etc.). El problema principal es que son indetectables al momento de ser ingeridos o absorbidos por los seres vivos y causan efectos adversos a la salud, debido a que tienden a acumularse con enzimas o proteínas, inhibiendo funciones especiales y específicas<sup>1</sup>.

Estos procesos de bioacumulación hacen que los compuestos recalcitrantes sean un problema crítico dentro del tratamiento de aguas residuales, ya que los efectos de estos no son apreciables a corto plazo, sino después de mucho tiempo de su descarga a los mantos acuíferos, e inclusive sus efectos se pueden dar en lugares diferentes al sitio de su descarga.

El rompimiento y formación de enlaces de los compuestos recalcitrantes requieren de energías que van desde los 200 a los 500 KJ/mol (de 2 a 5.2 eV), para descomponerlos se propone un método fotoquímico usando nuevos materiales, dentro de los procesos están los de degradación oxidativa.<sup>2,3</sup>

Para el proceso de oxidación fotocatalítica se han utilizado diversos catalizadores como el CdS ( $E_g = 2.42 \text{ eV}$ )<sup>4</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.2 \text{ eV}$ )<sup>5</sup>,  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3.01 \text{ eV}$ )<sup>6</sup> y  $\text{SnO}_2$  ( $E_g = 3.7 \text{ eV}$ )<sup>7</sup>, entre otros. Todos ellos con características semiconductoras tipo "n". Los procesos fotodegradativos presentan ciertas ventajas, tales como, estabilidad del semiconductor, condiciones relativamente suaves de reacción y una alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos.

De aquí el gran interés en preparar semiconductores mixtos que presenten  $E_g$  intermedias (de 2.8 a 3.0 eV), con lo cual se pueda obtener una mayor degradación de compuestos orgánicos en condiciones menos energéticas.

El  $\text{TiO}_2$  puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, pero si se varía su estequiometría generando vacancias de oxígeno puede presentar propiedades semiconductoras y puede ser usado como fotocatalizador y en la elaboración de dispositivos fotoeléctricos, fotoceldas, en electrodos electroquímicos<sup>8-10</sup> etc. El  $\text{TiO}_2$  es un fotocatalizador muy estable y es activo en la región del UV la cual es menos del 10 % de la intensidad solar total<sup>11</sup>. Se han realizado diversos estudios sobre la degradación de compuestos orgánicos clorados y la mayoría de estos estudios coinciden en que la degradación es más efectiva si se tiene en el sistema el  $\text{TiO}_2$  y se irradia luz UV<sup>12</sup>.

En el proceso fotocatalítico el oxígeno reacciona con los fotoelectrones y podría inhibir la reacción de recombinación electrón-hueco<sup>13</sup>, por lo que la reacción de descomposición podría ser favorecida por altas concentraciones de hidrocarburos y de oxígeno. Estudios recientes han mostrado que el oxígeno juega un papel importante durante el proceso de oxidación de los hidrocarburos. Estos estudios muestran que las vacancias de oxígeno superficiales son los sitios fotocatalíticos y que el oxígeno molecular se adsorbe en estos sitios para convertirse en agentes oxidantes primarios, además que los grupos hidroxilo superficiales derivados del agua no son fotocatalíticamente reactivos bajo las condiciones de reacción efectuadas.<sup>14</sup>

Nuestro interés en este trabajo es acoplar las propiedades semiconductoras del  $\text{TiO}_2$  con las del dióxido de cerio que tiene la capacidad de absorber luz ultravioleta<sup>15,16</sup> almacenar oxígeno y alta capacidad de oxidación<sup>16,17</sup> buscando mejorar las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ .

## **CAPITULO I**

### **MARCO TEÓRICO**

#### ***I.1 Catalizadores***

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de reacción es recuperado al final del proceso y su función es disminuir la energía de activación.

Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores<sup>18</sup> son:

- I. Buena actividad. Esta estará dada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.
- II. Estabilidad química. Deben presentar resistencia al envenenamiento y a la autodesactivación. El envenenamiento se presenta principalmente por trazas de agentes envenenantes (tiofeno, piridina, etc) presentes en los reactivos. Dicho envenenamiento puede ser reversible o irreversible.
- III. Estabilidad mecánica. Resistencia a la erosión y abrasión.
- IV. Propiedades térmicas. Esta característica está en función de la eliminación de los fenómenos de transferencia de calor, de tal manera que el calor de la reacción catalítica no origine algún fenómeno no deseable.
- V. Regenerabilidad. Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.
- VI. Reproducibilidad en su preparación. Que sea fácil de sintetizar un catalizador con iguales características.

#### ***I.2 Semiconductores***

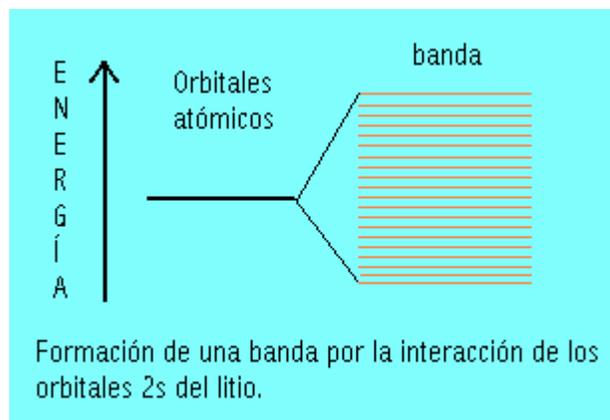
La teoría de bandas describe el enlace en términos de orbitales moleculares. Una idea general del modelo de bandas para el cristal de litio se puede desarrollar en la forma siguiente. En la molécula de  $\text{Li}_2$ , los orbitales 2s se superponen con el orbital 2s del otro y se forman orbitales moleculares  $\sigma_{2s}$  y  $\sigma^*_{2s}$ . En el estado fundamental de la molécula de  $\text{Li}_2$ , sólo el orbital molecular  $\sigma_{2s}$  ésta ocupado por electrones. Sin embargo, la combinación de dos orbitales atómicos produce dos orbitales moleculares, aún si uno de ellos está desocupado.

Los orbitales 2s de dos átomos de Li separados tienen la misma energía de orbital y se dice que son degenerados. Cuando los átomos de Li se juntan para formar la molécula de Li<sub>2</sub>, la degeneración se rompe. El orbital molecular 2s tiene una energía de orbital menor que la que tiene el  $\sigma^*2s$ .

Consideremos ahora que varios átomos de litio se colocan juntos en la distribución del cristal de litio. Los orbitales 2s de estos átomos de Li se superponen o se traslapan y producen orbitales moleculares delocalizados que se extienden por la estructura. El número de orbitales moleculares producidos es igual al número de orbitales atómicos utilizados para producirlos.

Aún en una cantidad muy pequeña de litio metálico existe una cantidad extremadamente grande de átomos. Puesto que cada átomo de litio contribuye con un orbital 2s hacia la formación de los orbitales moleculares delocalizados, se forma un número extremadamente grande de orbitales moleculares.

Los orbitales atómicos 2s de los átomos de Li separados están degenerados, pero los orbitales moleculares del cristal de litio no (figura 1.1)



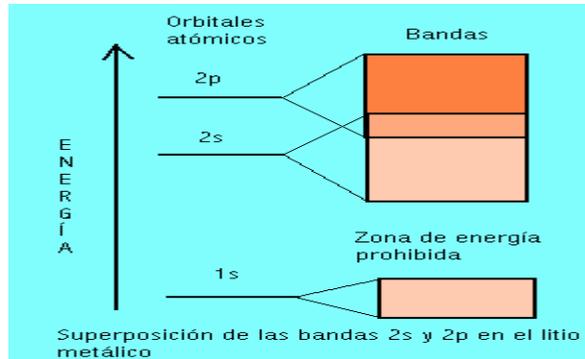
**Figura 1.1.** Banda de los orbitales 2S del litio.

Los orbitales moleculares, en conjunto, forman una **banda**; cada orbital constituye un **nivel de energía** dentro de la banda. Estos niveles están espaciados muy cercanamente en términos de energía y, para todo propósito práctico forman una banda continua de energía. Aún a bajas temperaturas, los electrones tienen suficiente energía para moverse de un nivel a otro dentro de una banda.

El electrón 2s en un átomo de litio (configuración electrónica  $1s^2 2s^1$ ) es un electrón de valencia y la banda 2s del litio (figura 1.2) algunas veces se llama **banda de valencia**. Cada átomo de Li tiene un electrón en un orbital 2s. Si N átomos de litio forman una banda 2s, la banda contendría N electrones y consistiría en n orbitales moleculares.

En un átomo de Li aislado existen tres orbitales desocupados 2p que están muy cerca en energía a los orbitales 2s. En el litio metálico, una banda 2p obtenida de orbitales 2p se superpone a la banda 2s. Una banda 2p, formada por N átomos de Li constituirá en 3N niveles de energía ( puesto que cada átomo de litio tiene tres orbitales 2p) y estaría vacía. En esta banda 2p algunas veces se llama **banda de conducción**, puesto que los electrones pueden moverse libremente a través de ella y, por lo tanto, conducir electricidad. En el caso del cristal de Li, las bandas 2s y 2p se superponen o traslapan de tal forma que se puede considerar que forman una.

La banda 1s no está superpuesta por otra banda en le cristal de Li. Por el contrario, ésta está separada de la banda 2s-2p por **una zona energética prohibida**. Ningún electrón en el litio tiene la energía que lo pueda chocar en esta zona prohibida. Los electrones en la banda llena 1s no tienen energías lo suficientemente altas como para atravesar la zona prohibida y entrar en la banda 2s-2p, donde podrían contribuir al enlace y a la conductividad del Li.



**Figura 1.2.** Superposición de bandas y zona prohibida para el litio

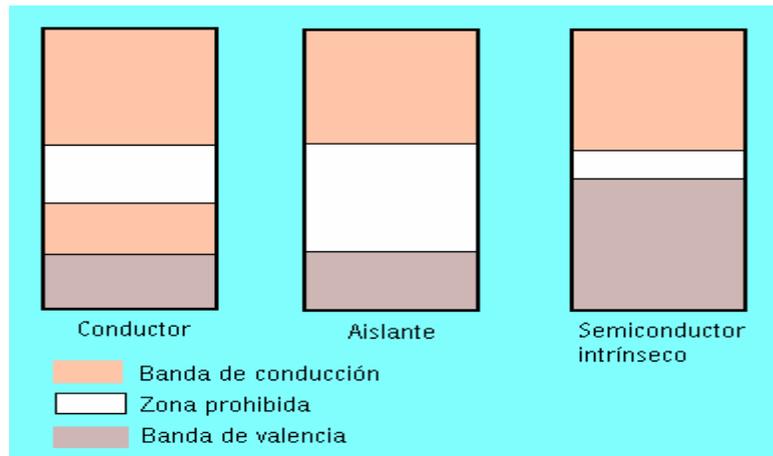
La transferencia de un electrón a un nivel superior dentro de una banda requiere la adición de muy poca energía, puesto que los niveles están bastante juntos. Así, los electrones de valencia de un metal pueden desplazarse a niveles superiores absorbiendo luz de un amplio intervalo de longitudes de onda. Cuando estos electrones a niveles de menor energía, irradian luz. La apariencia lustrosa de los metales proviene de estas transiciones electrónicas.

Los electrones que se mueven libremente en un cristal metálico explican las altas conductividades térmicas y eléctricas de los metales. Los electrones de valencia de un metal absorben calor como energía cinética y la transfieren rápidamente a todas las partes del metal, puesto que su movimiento es relativamente libre.

El diagrama para el **aislante** muestra una banda de valencia completamente llena que ésta ampliamente separada de una banda de conducción por una zona de energía prohibida. El movimiento de los electrones y, por lo tanto, la conductividad eléctrica es sólo posible si se proporciona energía para promover los electrones a través de zonas comparativamente grandes a la banda de conducción. Normalmente, no ocurre tal promoción, y de ahí que las conductividades de los aislantes sean extremadamente bajas o nulas.

Un **semiconductor intrínseco** es un material que posee baja conductividad eléctrica que es intermedia entre la de un conductor y un aislante. Esta conductividad aumenta marcadamente con el aumento de la temperatura. Para un semiconductor, la zona prohibida es lo suficientemente estrecha como para que los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de

conducción mediante el calor (figura 1.3). Los espacios dejados por la extracción de electrones de la banda de valencia para moverse bajo la influencia de un campo eléctrico. La conducción ocurre a través del movimiento de electrones de valencia, como también en la de conducción.



**Figura 1.3.** Representación esquemática de un material conductor, un aislante y un semiconductor

La conductividad de un semiconductor intrínseco aumenta con aumentos de temperatura, la conductividad eléctrica de un metal disminuye con el aumento de temperatura. El aumento de temperatura hace que aumenten las vibraciones de los iones metálicos de la red cristalina, la cual a su vez impiden el flujo de los electrones conducidos.

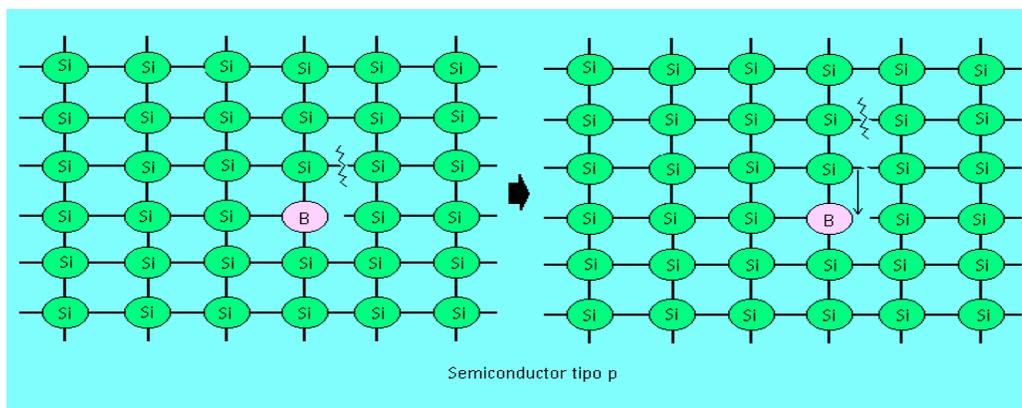
El silicio y el germanio puro actúan como semiconductores intrínsecos. Ambos elementos cristalizan en una estructura reticular del tipo del diamante en el cual cada átomo está unido a otros cuatro. A temperatura ambiente, la conductividad del silicio o el germanio es extremadamente baja, puesto que los electrones están fijos por el enlace al cristal. Sin embargo, a elevadas temperaturas el enlace del cristal comienza a romperse; los electrones se liberan y están en capacidad de moverse a través de la estructura, haciendo por consiguiente que aumente la conductividad.

La adición al silicio o germanio de pequeñas trazas de ciertas impurezas lo cual favorece la conductividad de estos materiales y produce lo que se llaman **semiconductores extrínsecos (o con impurezas)**. Por ejemplo si se añade boro al silicio puro en una proporción de un átomo de B por un millón de átomos de

silicio, la conductividad aumenta por un factor de aproximadamente de cien mil. De cada átomo de silicio tiene cuatro electrones de valencia que se utilizan en el enlace de la estructura reticular. Sin embargo, un átomo de boro tiene solo tres electrones de valencia. Por esto, un átomo de B que toma una posición de un átomo de silicio en el cristal puede formar sólo tres de los cuatro enlaces requeridos para una red perfecta, y se genera un vacío de un electrón (o hueco). Un electrón de un átomo cercano puede mudarse a este espacio, completando así cuatro enlaces sobre el átomo de B, pero dejando al mismo tiempo un hueco en la posición original del electrón. En esta forma los electrones se mueven a través de la estructura y los huecos se orientan en la dirección opuesta a la de los electrones de conducción.

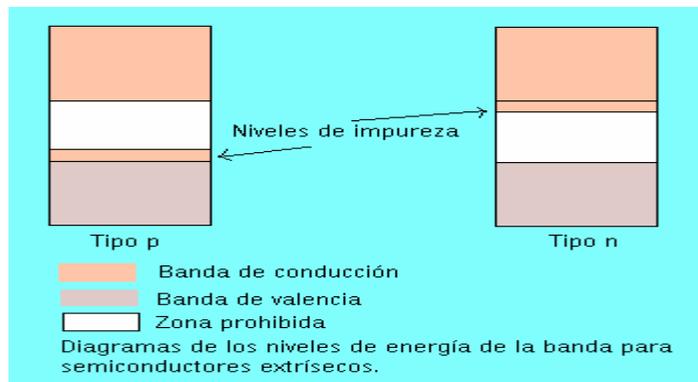
Este tipo de semiconductor extrínseco, en el cual los huecos facilitan el movimiento del electrón, se llama **semiconductor de tipo p** y la p representa la parte positiva. Sin embargo, el termino es algo confuso, puesto que el cristal, el cual se forma enteramente de átomos neutros, es eléctricamente neutro. La estructura es deficiente de electrones, solo con respecto a los requerimientos de enlace covalente de la red; nunca tiene un exceso de carga positiva.

Además del boro, pueden agregarse otros elementos del grupo II A (Al, Ga, o In) en pequeñas cantidades al silicio o al germanio puro para producir semiconductores **de tipo p** (figura 1.4).



**Figura 1.4.** Representación esquemática de un semiconductor extrínseco de tipo P

Las impurezas que deben su efecto a su capacidad para aceptar electrones mediante los orificios que producen en la red del cristal se conocen como **impurezas aceptoras** (figura 1.4). Los espacios vacíos electrónicos son los responsables por la adición de niveles de impurezas, justamente por encima de la banda de valencia llena, a un diagrama que en otra forma sería característico de un semiconductor intrínseco. La promoción de electrones de la banda de valencia a los niveles desocupados de impurezas, requiere la adición de poca energía, la conducción ocurre en esta forma. Cuando se agregan trazas de los elementos del grupo V A (P, As, Sb, o Bi) al silicio o germanio, se produce un segundo tipo de semiconductor extrínseco conocido como un **semiconductor de tipo n**, la n representa lo negativo. En este caso, cada átomo de impureza tiene cinco electrones de valencia –uno más requerido por el enlace del cristal huésped-. El electrón extra puede moverse por la estructura y actúa como un electrón de conducción. Las impurezas de este tipo se conocen como **impurezas donadoras**, puesto que proporcionan electrones de conducción. El semiconductor de tipo n es negativo sólo en el sentido peculiar de que están presentes más electrones de los que se requieren para el esquema de enlace del cristal; la sustancia es eléctricamente neutra.



**Figura 1.5** Representación esquemática del semiconductor de P y del semiconductor de tipo n

### ***1.3 Características y propiedades de los óxidos $TiO_2$ y $CeO_2$***

#### ***TiO<sub>2</sub>***

El dióxido de titanio se usa industrialmente como pigmento blanco en la elaboración de pinturas, papel, cerámica, gomas, barniz, plásticos y como recubrimiento en los electrodos de titanio.

El  $TiO_2$  puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, debido a esto, tiene poco uso práctico en dispositivos electrónicos. Sin embargo, si se varía la estequiometría de este material o se introducen impurezas, puede presentar propiedades semiconductoras, que dependen principalmente de la densidad de defectos puntuales, y de la cantidad de impurezas presentes en el material.

#### **Propiedades cristalinas**

El  $TiO_2$  es un semiconductor de tipo “n” y se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas rutilo, anatasa y brookita. El rutilo y la anatasa tienen celdas unitarias tetragonales (figuras 1.6a y 1.6b) y ambas estructuras contienen un octaedro de  $TiO_6$  ligeramente distorsionado. Los parámetros cristalográficos más relevantes de estas estructuras están contenidos en las tablas 1a y 1b

<b>Titania Tetragonal</b>							
<b>Fase Cristalina</b>	<b>Grupo Espacial</b>	<b>Parámetros de celda</b>			<b>Ángulos de Enlace</b>		
		<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Rutilo	P42/MNM	4.5933	4.5933	2.9592	90	90	90
Anatase	I41/AMD	3.7852	3.7852	9.5139	90	90	90

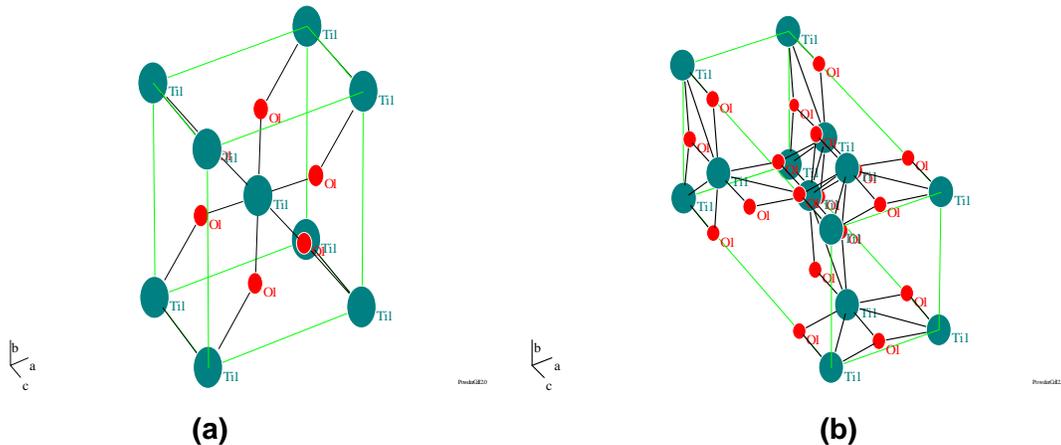
**Tabla 1a.** Parámetros cristalográficos para las fases Rutilo y Anatasa

Titania Tetragonal (Rutilo)					
Coordenadas atómicas					
Tipo de átomo	Sitio	x	y	z	Ocupación
Ti	2a	0.000	0.000	0.000	0.125
O	4f	0.304	0.304	0.000	0.250

Titania Tetragonal (Anatasa)					
Coordenadas atómicas					
Tipo de átomo	Sitio	x	y	z	Ocupación
Ti	4a	0.000	0.750	0.125	0.125
O	8e	0.000	0.250	0.078	0.250

**Tabla 1b.** Parámetros cristalográficos para las fases Rutilo y Anatasa



**Figura 1.6.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  **(a)** Rutilo y **(b)** Anatasa. Los círculos verdes son Ti, y los círculos rojos son de oxígeno.

Las longitudes de enlace del rutilo y la anatasa son similares pero el octaedro de la anatasa presenta una distorsión más grande en sus ángulos de enlace. Consecuentemente la anatasa presenta una estructura más abierta, un volumen molar más alto y una densidad más baja. El rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa a temperatura ambiente, el cambio de energía libre de anatasa a rutilo es de  $-5.4 \text{ KJ/mol}$ .<sup>19,20</sup>

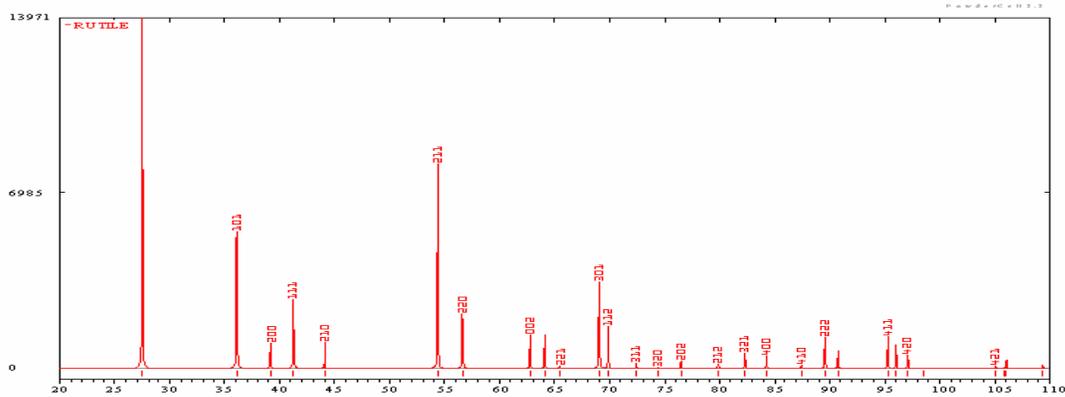


Figura 1.7a. Patrón de difracción teórico del rutilo

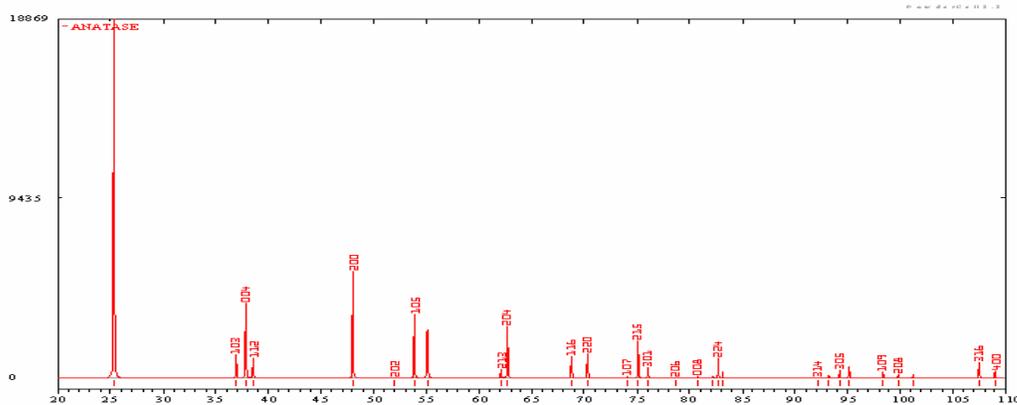


Figura 1.7b. Patrón de difracción teórico de la anatasa

### Propiedades ópticas

- A 4 K la longitud de onda del borde de absorciones es de 410 nm ( $E_g = 3.05$  eV).<sup>21,22</sup> por lo que TiO<sub>2</sub> no absorbe en el visible y cercano infrarrojo. Se han reportado índices de refracción en la región del visible por Cronemeyer<sup>23</sup> y son de 2.4 a 2.8<sup>24,25</sup>
- El cambio en el valor de la energía de banda prohibida  $E_g$  con respecto a la temperatura, se debe a la separación de las bandas de valencia y de conducción.

- Cuando la estequiometría del  $\text{TiO}_2$  cambia, por reducción o por incorporación de impurezas, el color se oscurece progresivamente de blanco a gris, después a azul y finalmente azul oscuro. Es decir existe un cambio de estado de oxidación del metal de transición ( $\text{Ti}^{3+}$ ).

### **TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador**

En 1972, Fujishima y Honda,<sup>26</sup> descubrieron la descomposición fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}$  en electrodos de  $\text{TiO}_2$ . Este descubrimiento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatálisis heterogénea y, desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica.

La fotocatálisis heterogénea se ha enfocado a la limpieza y conservación del medio ambiente para la degradación total de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales y aire contaminado debido a las propiedades fotocatalíticas que presenta el  $\text{TiO}_2$ <sup>27-32</sup>

### **CeO<sub>2</sub>**

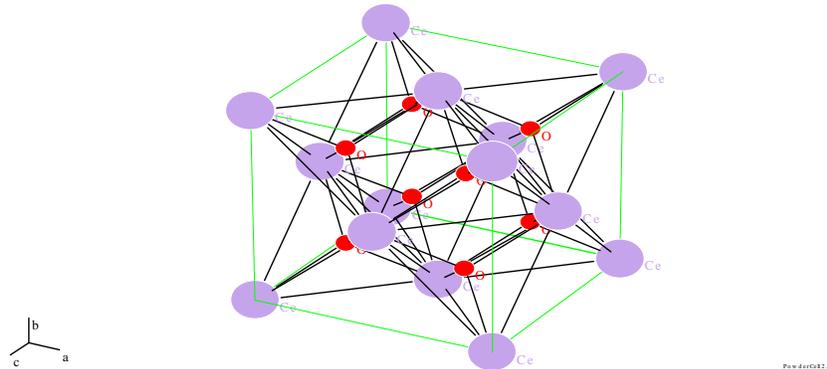
El cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos.<sup>33</sup>

Uno de los compuestos binarios del cerio (IV) es el dióxido que tiene la capacidad de absorber luz ultravioleta,<sup>34,35</sup> almacenar oxígeno y alta capacidad de oxidación.<sup>35,36</sup> Tales propiedades lo han hecho un material muy importante en la fabricación de convertidores catalíticos para automóviles ya que puede reducir los óxidos de nitrógeno y oxidar el monóxido de carbono al mismo tiempo<sup>36-38</sup>

Estas propiedades las atribuyen a dos razones: 1) el bajo potencial redox entre  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , y 2) su estructura.<sup>39-42</sup>

## Propiedades cristalinas

El  $\text{CeO}_2$  se presenta en la naturaleza como cerianita. La cerianita tiene celda unitaria cúbica (figura 1.8) y sus parámetros cristalográficos se muestran en las tablas 1.2a y 1.2b



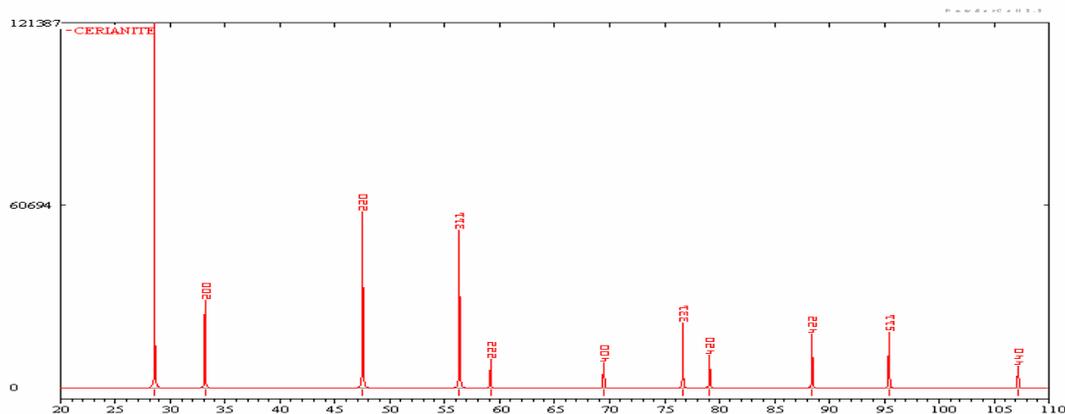
**Figura 1.8.** Estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$

Cerianita Cúbica							
Fase Cristalina	Grupo Espacial	Parámetros de celda			Ángulos de Enlace		
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Cerianita	FM3M	5.4113	5.4113	5.4113	90	90	90

**Tabla 1.2a.** Parámetros cristalográficos de la cerianita

Cerianita Cúbica						
Tipo de átomo	Sitio	Coordenadas atómicas			Ocupación	
		x	y	z		
Ce	4a	0.000	0.000	0.000	0.02083	
O	8c	0.250	0.250	0.250	0.04166	

**Tabla 1.2b.** Parámetros cristalográficos de la cerianita



**Figura 1.9.** Patrón de difracción teórico de la cerianita

#### ***1.4 Método Sol-Gel***

Durante los últimos años<sup>43-45</sup> el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc. El proceso sol-gel se usa para obtener óxidos coloidales, fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y desde 1980 se han aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras.

El método sol-gel, como se ilustra en la figura 1.10, consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis del alcóxido, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol (A), que es una solución coloidal. El "sol" es una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel (B), este es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70 °C, se forma un polvo (C) que aún conserva las propiedades de un coloide.

## METODO SOL-GEL

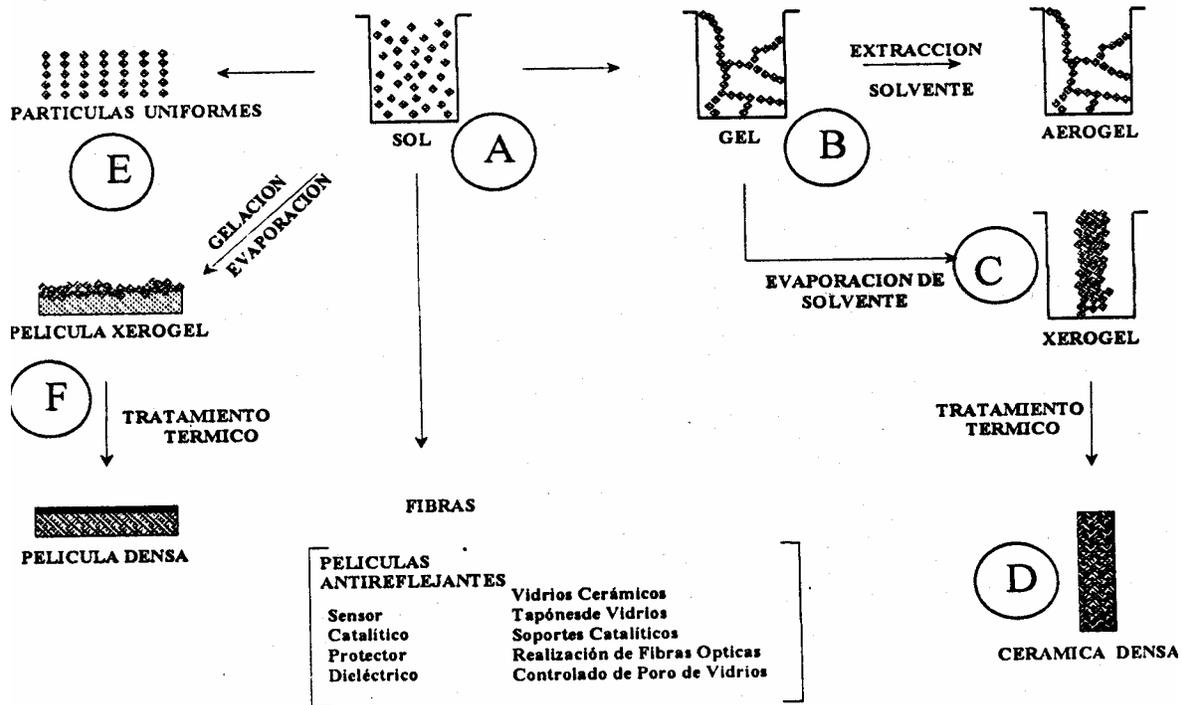


Figura 1.10. Método Sol-Gel.

Cuando se dan tratamientos térmicos entre 800 y 1000 °C el xerogel cambia sus propiedades texturales (área, porosidad, tamaño de partícula, etc.) y se obtiene una cerámica (D).

La formación de partículas uniformes (E), requiere de tiempos prolongados y de un sistema estable para obtener un monolito.

La inmersión de otro compuesto en el sol durante la reacción de hidrólisis da como producto una película delgada del sólido sintetizado (F), esta película actúa comúnmente como membrana y tiene la capacidad de trabajar en condiciones extremas de acidez y basicidad o a temperaturas mayores de 500°C. Cuando se dan tratamientos térmicos, la película delgada se vuelve más densa.

El proceso sol-gel se divide en dos etapas principales:

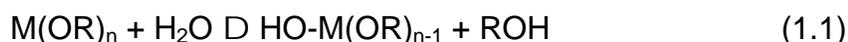
- Etapa de gelación (hidrólisis y condensación)
- Etapa de postgelación

### a) Etapa de gelación

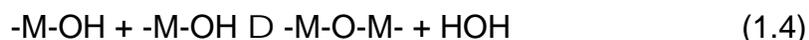
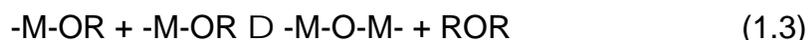
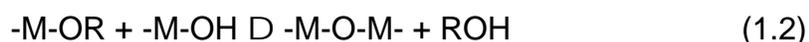
En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente al alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación,

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-).<sup>46</sup> Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes.<sup>47,48</sup>

#### HIDRÓLISIS



#### CONDENSACIÓN



donde: M = Metal y R = Radical alquil

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel.<sup>49,50</sup>

La gelación se efectúa a reflujo y con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre si y forman éter.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

1. pH de reacción
2. Temperatura de gelación
3. Cantidad de agua
4. Tiempo de reacción
5. naturaleza del solvente
6. orden de adición de los reactivos

La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

#### **b) Etapa de posgelación**

Esta etapa se presenta después del punto de gelación e los siguientes procesos: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel. La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa (preparación del gel).<sup>51</sup>

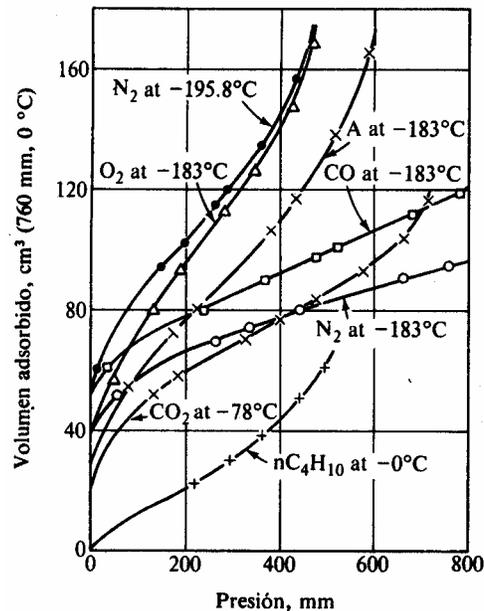
## ***1.5 Caracterización***

### ***1.5.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)***

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida<sup>52</sup>. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Emmett ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmet-Teller<sup>52</sup>. Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. El nitrógeno es fisisorbido a través de toda la superficie del material.

El método clásico para determinar áreas específicas se hace en un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen de gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde 0.1 mm de Hg hasta 1 atm. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros de mercurio, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. En la figura 1.11 se muestran los resultados típicos del trabajo de Brunauer, Emmett y Teller para la adsorción de diversos gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice. Para simplificar el procedimiento experimental clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible. La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del

componente adsorbible, correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en la isoterma (figura 1.11). Se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.



**Figura 1.11.** Isotermas de adsorción para varios gases en una muestra de 0.606g de gel de sílice.

Las curvas en la figura 1.11 son similares en cuanto a que a bajas presiones aumenta el volumen adsorbido en forma rápida, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias y, por último, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. La parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas,  $v_m$ , podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de Brunauer-Emmet-Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El desarrollo se puede resumir en la siguiente forma:

De la ecuación para la isoterma de Langmuir

$$\frac{v}{v_m} = \frac{KP}{1 + KP} = \theta \quad (1.5)$$

se transforma a

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{P}{v_m} \quad (1.6)$$

Brunauer, Emmet y Teller adaptaron esta ecuación para la adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado

$$\frac{P}{v(P - P_o)} = \frac{1}{v_m} + \frac{(c-1)P}{c v_m P_o} \quad (1.7)$$

donde:

$P_o$  = la presión de vapor o de saturación.

$P$  = presión del gas

$c$  = constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

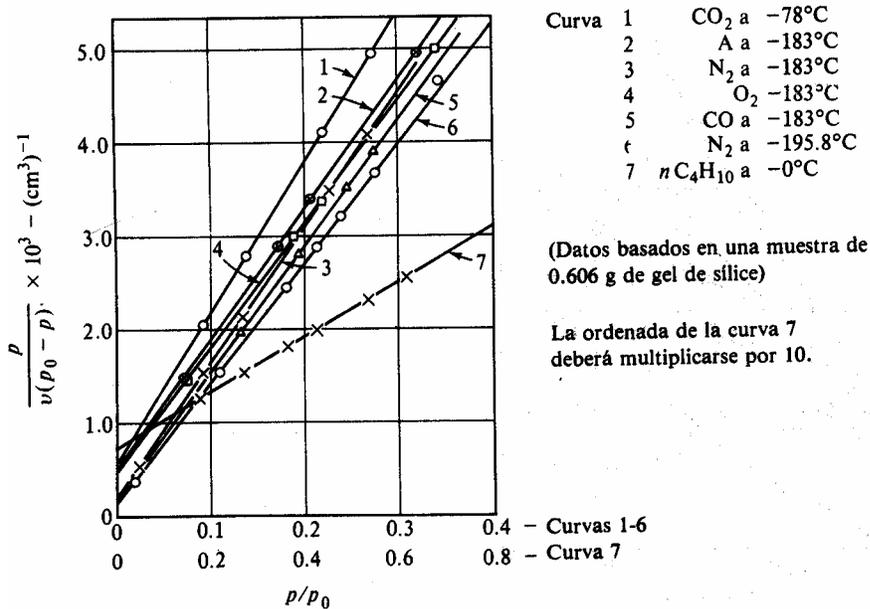
$v_m$  = volumen de una capa de gas.

$v$  = volumen adsorbido.

De acuerdo con la ecuación (1.7), una gráfica de  $P / v(P_o - P)$  en función de  $P/P_o$  debe dar una línea recta. En la figura 1.12 se vuelven a graficar de esta forma los datos de la figura 1.11. Resulta también muy significativo que dichas líneas rectas puedan extrapolarse con seguridad hasta  $P/P_o = 0$ . La intersección **I** obtenida con esta extrapolación, junto con la pendiente de la línea recta, **S**, proporciona dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse  $v_m$ ,

$$I = \frac{1}{v_m c} \quad \text{a } P/P_o = 0 \quad (1.8)$$

$$S = \frac{c-1}{v_m c} \quad (1.9)$$



**Figura 1.12.** Gráfica de la ecuación 1.7 de Brunauer-Emmett-Teller para los datos de la figura 1.11.

Resolviéndolas para el volumen del gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene

$$v_m = \frac{1}{1 + S} \quad (1.10)$$

El volumen  $v_m$  puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Si esta área por molécula es  $\alpha$ , el área de superficie total está dada por la ecuación.

$$S_g = \left[ \frac{v_m N_o}{V} \right] \alpha \quad (1.11)$$

donde:

$N_o = 6.02E23$  moléculas /mol

$V =$  volumen por mol de gas (22400 cc/mol g)

Brunauer-Emmett y Teller propusieron que  $\alpha$  fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es

$$\alpha = 1.09 \left[ \frac{M}{N_0 \rho} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.12)$$

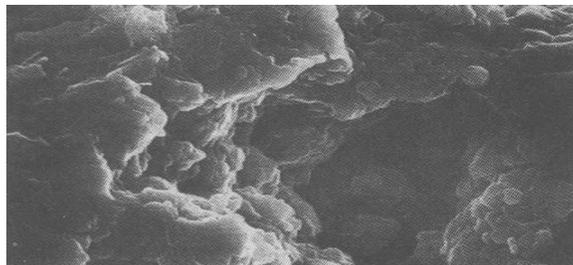
$M$  = peso molecular del  $N_2$

$\rho$  = 0.808 g/cc, para el  $N_2$  a  $-195.8$  °C

### ***1.5.2 Dimensión Fractal***

Uno de los objetivos de la ciencia es relacionar las causas y los efectos. La utilidad de las matemáticas como una herramienta para comprender los resultados que se derivan del proceso de abstracción inherente en la descripción matemática, el cual se enfoca más en lo general que en lo particular. Recientemente, las matemáticas de la geometría fractal (un objeto que presenta la misma geometría al cambiarle indefinidamente la escala de observación) han generado mucha actividad en la comunidad ingenieril, especialmente en aquellas que buscan nuevos modelos y más realistas para una amplia gama de aplicaciones.

En los últimos 30 años, se ha logrado un progreso espectacular, tanto en el campo teórico como en el experimental, en la comprensión y descripción cuantitativa del caos. Este progreso ha sido posible gracias a una disciplina: la Teoría Fractal, desarrollada por los trabajos pioneros de Benoit Mandelbrot<sup>53</sup>. Un concepto central en la teoría fractal es la dimensión fractal ( $d_f$ ).



**Figura 1.13** Topología interna de un sólido poroso

Específicamente, la dimensión fractal es una medida natural para clasificar y comparar cuantitativamente patrones caóticos complejos. De esta manera, se ha mostrado que mientras un comportamiento caótico es esencialmente impredecible en detalle, se puede describir cuantitativamente y modelar físicamente en el laboratorio, en un sentido estadístico (probabilístico).

En la figura 1.14 se muestra como el valor de  $d_f$  aumenta conforme aumenta la rugosidad, por lo que el valor  $d_f$  viene a ser una medida cuantitativa de la rugosidad.

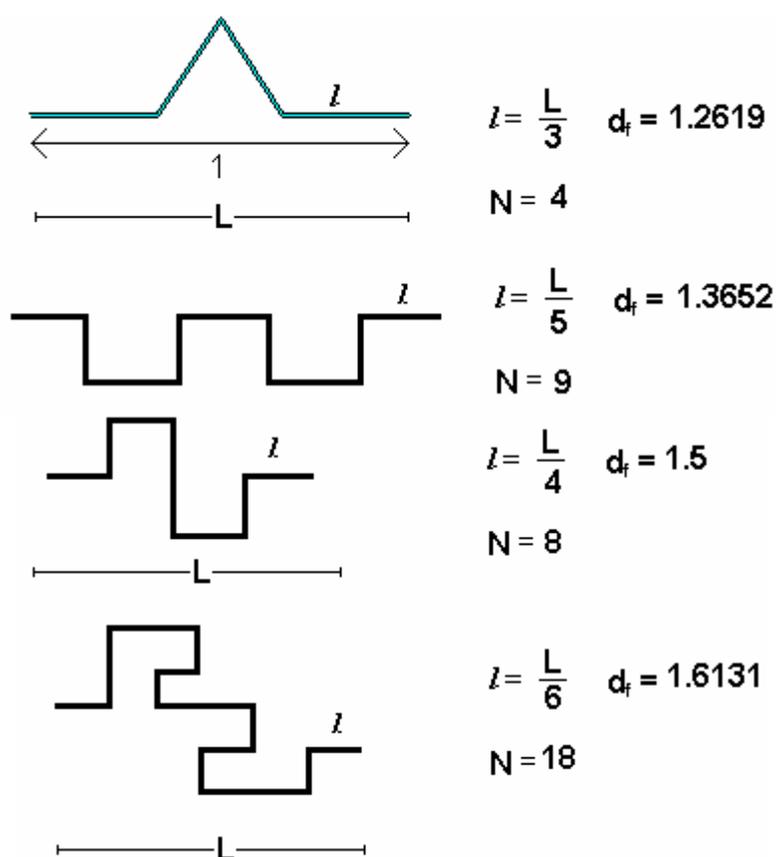


Figura 1.14 Dimension fractal de algunas figuras geométricas.

### 1.5.3 Espectrofotometría Infrarroja

La espectroscopia infrarroja<sup>54,55</sup> tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Se utiliza en gran medida para la investigación de fuerzas de enlace, y en nuestro caso para la cuantificación de grupos hidroxilo que son de vital importancia en los materiales sol-gel. En otros tiempos únicamente era empleada para identificación cualitativa de compuestos orgánicos, en el infrarrojo medio, e inorgánicos en el infrarrojo lejano y cercano.

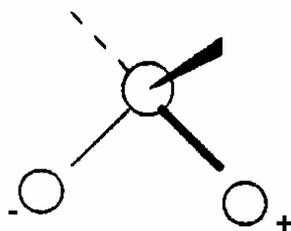
La región del IR se subdivide en tres regiones, la del infrarrojo próximo o cercano ( $13350-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) la región del infrarrojo medio o fundamental ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ), y la región del infrarrojo lejano ( $400-20 \text{ cm}^{-1}$ ).

Una molécula no es una estructura rígida, los átomos que la forman oscilan o vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. El registro gráfico del porcentaje de radiación absorbida o transmitida por una muestra, en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro de infrarrojo y está íntimamente relacionado con las vibraciones moleculares.

El espectro de absorción en el infrarrojo presenta una serie de bandas de absorción que pueden correlacionarse con las vibraciones simétricas y asimétricas de átomos y grupos atómicos. Las bandas en la región más baja de longitud de onda (de 2 a 10  $\mu$ ) son debidas principalmente a las vibraciones de estiramiento y de encorvamiento de los enlaces individuales y así son características de las unidades estructurales diatómicas de los grupos funcionales. Las bandas en las regiones más alta de longitud de onda (de 7 a 15  $\mu$ ) parecen deberse a vibraciones más complejas de unidades poliatómicas y de la molécula en conjunto.

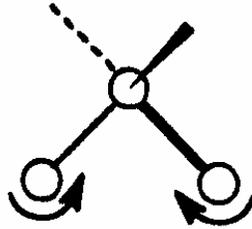
Las vibraciones fundamentales son:

1. Vibraciones de alargamiento (stretching). Los átomos unidos oscilan de manera uniforme. La distancia entre los átomos varía pero el ángulo de enlace y eje del mismo permanecen constantes. Estas vibraciones pueden ser aisladas o acopladas estas últimas a su vez se subdividen en simétricas y asimétricas.



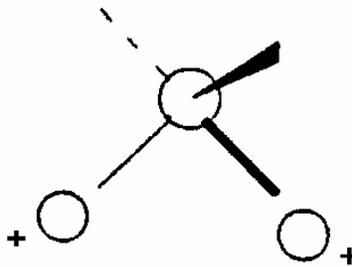
**Figura 1.15.** Vibraciones de alargamiento (stretching)  
(los signos +, - denotan vibraciones en dirección perpendicular al papel)

2. Vibraciones de flexión o deformación (bending). Se caracteriza porque el ángulo entre dos enlaces varían en forma continua y requiere menor energía que las de estiramiento. Existen cuatro variaciones.
  - A. Vibraciones de alargamiento o tambaleo (wag). Se presenta cuando una unidad triatómica no lineal oscila fuera del plano de equilibrio.



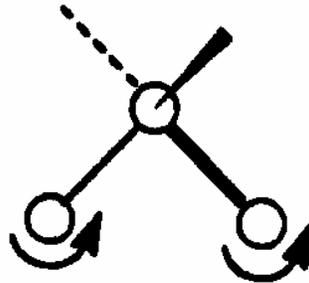
**Figura 1.16** Vibraciones de alargamiento o tambaleo

- B. Vibraciones de enroscamiento o torsión (twisting). En este caso, la unidad estructural gira alrededor del enlace que une al resto de la molécula. Surgen cuando dos átomos, que no están unidos directamente, se acercan y se alejan entre sí.



**Figura 1.17** Vibraciones de alargamiento o torsión (twisting)  
(el signo + denota vibraciones en dirección perpendicular al papel)

- C. Vibración tipo tijera (se presenta en los CH<sub>2</sub>)



**Figura 1.18** Vibraciones tipo tijera (scissoring)

#### ***1.5.4 Difracción de Rayos X***

Todas las sustancias, si se enfrían lo suficiente, forman una fase sólida; la gran mayoría forman una o más fases cristalinas, donde los átomos, moléculas o iones se empaquetan para formar un conjunto regular repetitivo.

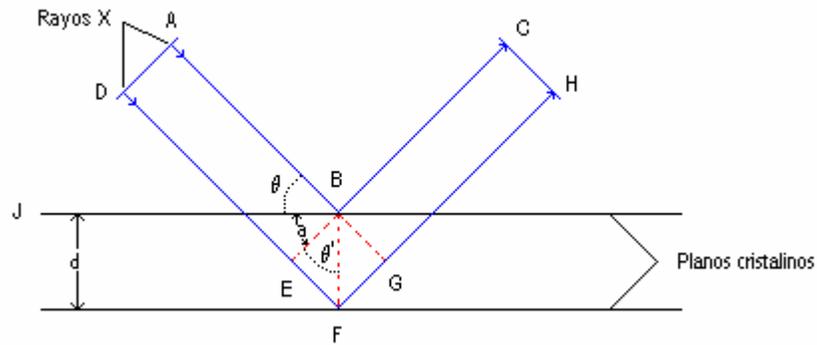
Las estructuras cristalinas se determinan mediante la técnica de difracción de rayos  $X^{56-58}$ , por lo tanto, un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X. El patrón de difracción resultante se puede interpretar para conocer, de manera muy precisa, las posiciones internas de los átomos del cristal, usando la ley de Bragg.

### **Principio de difracción de los Rayos X (Ley de Bragg)**

En el momento en el que un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal ( a cierto ángulo  $\theta$ ), una parte se dispersa por la capa de átomos de la superficie, mientras, que la otra no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción se dispersa y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los rayos X de la misma longitud de onda deben estar en fase para que se refuercen mutuamente y produzcan una onda que sea más fuerte que cualquiera de las ondas originales y de lugar a la difracción del haz.

### **Deducción de la ecuación de Bragg.**



**Figura 1.19.** Obtención de la ecuación de Bragg.

En la figura 1.19 el rayo inferior se desplaza una distancia igual a  $EF + FG$  más lejos que el rayo superior. Los rayos estarán en fase en  $BG$  solamente si la diferencia es igual a un número entero de longitud de onda:

$$EF + FG = n\lambda \quad (1.13)$$

donde  $n$  es un entero sencillo.

Puesto que el ángulo  $ABE$  es un ángulo recto,

$$\theta + a = 90^\circ \quad (1.14)$$

El ángulo  $JBF$  es también ángulo recto y

$$\theta' + a = 90^\circ \quad (1.15)$$

El ángulo  $\theta'$  por consiguiente es igual a  $\theta$ . El seno del ángulo  $\theta'$  es igual a  $EF/BF$  (la relación del lado opuesto del ángulo de la hipotenusa). Puesto que la línea  $BF$  es igual a  $d$ .

$$\text{sen} = \frac{EF}{d} \quad (1.16)$$

o

$$EF = d \text{ sen } \theta \quad (1.17)$$

La expresión

$$FG = d \text{ sen } \theta \quad (1.18)$$

puede obtenerse de la misma forma. Por consiguiente,

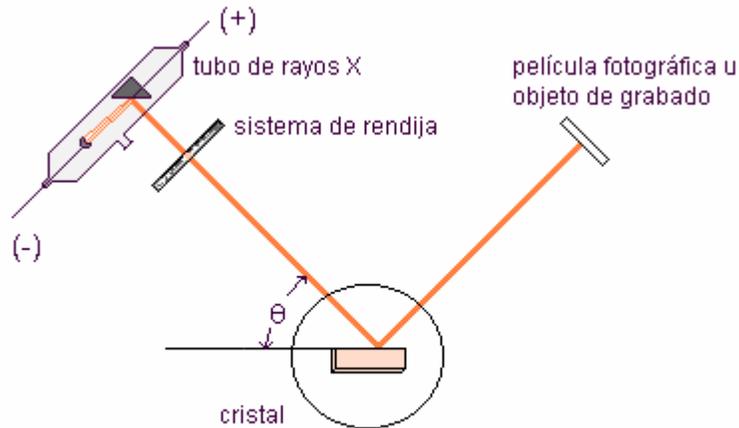
$$EF + FG = 2d \text{ sen } \theta \quad (1.19)$$

puesto que  $EF + FG$  es igual a  $n\lambda$ , entonces

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.20)$$

Esta ecuación, derivada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, se llamó “Ecuación de Bragg” y expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que puedan tener lugar los haces difractados.

La figura 1.20 es una representación esquemática de un espectrómetro de rayos X. Un haz de rayos X definido por un sistema de rendija (colimador) incide sobre un cristal que está montado sobre una mesa giratoria. Un detector (placa fotográfica, cámara de ionización o contador Geiger) se ubica como se muestra en la figura. A medida que se gira el cristal, se emiten señales potentes cuando los ángulos que van pasando satisfacen la ecuación de Bragg. Cualquier conjunto de planos que contenga átomos y esté ubicado regularmente puede originar reflexiones, no solamente los que forman las caras de la celda unitaria. Así, el valor de  $d$  no es necesariamente la arista de la celda unitaria, aunque ambos están relacionadas matemáticamente.



**Figura 1.20.** Difracción (esquemática) de rayos X en cristales

Para la obtención de Rayos X se emplean tubos específicos para este propósito, dotados como partes esenciales de un cátodo, un ánodo, sistema de refrigeración y ventanas de salida. Los electrones una vez emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de kilovolts. En el ánodo, los rayos X se generan por el frenado de sus electrones incidentes y

por la excitación de los átomos en el blanco. El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas afiladas, ubicadas en longitudes de onda bien definidas, o sea el llamado espectro característico.

### ***1.5.5 Método de Rietveld***

El método de Rietveld<sup>59,60</sup> es una técnica de refinamiento o simulación, es decir, se necesitan los patrones monocristalinos para comenzar a refinar.

La difracción de policristales, conduce en la actualidad a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa de las fases presentes, el análisis cuanti- o semicuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como microdeformaciones y/o tamaño de cristalita y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de la estructura cristalina investigada. En el caso de difracción de neutrones, es posible el estudio de fenómenos de orden magnético en policristales.

Rietveld introdujo un modo de pensar revolucionario. La medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto en un intervalo angular amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos como las del fondo, da a lugar a una colección de intensidades causadas físicamente por un conjunto de factores físicos, susceptibles de ser cuantificados. Entre los más importantes de estos factores están la estructura cristalina (la geometría de la celda elemental, posiciones atómicas, vibraciones térmicas), las características de la muestra (tamaño de cristalita, microtensiones, textura, mezcla de fases) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocristalinidad del haz, absorción). Desde el punto de vista del análisis de datos y la solución de problemas numéricos, el espectro conforma una base de datos grande asociada a una cantidad también grande, aunque soluble, de incógnitas a determinar. La proposición de Rietveld entonces consiste en resolver a la vez todas las incógnitas que permitiesen modelar satisfactoriamente el patrón de polvos complejo, punto a punto, en vez de

la colección de intensidades integrales obtenidas de éste. El planteamiento y la solución del problema de Rietveld implican el empleo de toda la información contenida en un patrón de difracción policristalina y conduce a la caracterización detallada de todos los factores físicos, estructurales e instrumentales que intervienen en el experimento.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. La estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

El modelo esta basado en la siguiente ecuación:

$$M(S_i, X) = b(S_i, X_b) + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k(X_s) \phi(S_i - S_k, X_p) \quad 1.21$$

donde:

$X_b$ ,  $X_s$  y  $X_p$  son los parámetros de base, la estructura y de la forma del pico respectivamente.

$$S_i = 2 \text{Sen} \frac{\theta_i}{\lambda_i} \quad 1.22$$

donde

$\theta$  es el ángulo de difracción y  $\lambda$  la energía de difracción.

$b(S_i, X_b)$  es una función base.

$I_k(X_s)$  es la intensidad integrada de la k-ésima reflexión de Bragg y

$\phi(S_i - S_k, X_p)$  es la función normalizada de la forma del pico.

### **1.5.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)**

Cuando la radiación electromagnética de las regiones del visible y el UV pasa a través de un compuesto que contiene enlaces múltiples, por lo general, éste absorbe parte de la radiación<sup>31</sup>. La cantidad absorbida depende de del compuesto en estudio. La absorción de la radiación se produce por la sustracción de energía del rayo cuando los electrones en los orbitales de menor energía se excitan y pasan a orbitales de mayor energía.

Se utilizan instrumentos llamados espectrómetros visible-UV para medir la cantidad de luz que se absorbe en cada longitud de onda de las regiones visible y UV. En estos instrumentos, se divide un rayo de luz en dos partes, una parte (el de la muestra) se hace pasar a través del compuesto que se analiza, y la otra por la referencia. El instrumento esta diseñado de manera que pueda llevar a cabo una comparación de las intensidades de ambos rayos en cada longitud de onda de la región. Si el instrumento absorbe luz a una longitud de onda determinada, la intensidad del rayo de la muestra ( $I_s$ ) será menor que la del rayo de referencia ( $I_R$ ). El espectro obtenido relaciona la longitud de onda de toda la región 8200-800 nm) contra la absorbancia (A). [La absorbancia a una longitud de onda particular se define con la ecuación:  $A_\lambda = \log (I_R / I_s )$ ]. Este tipo de gráfica se denomina espectro de absorción.

## ***1.6 Actividad Catalítica***

### **Relación entre acidez y actividad**

En diversos estudios se ha establecido que la deshidratación de alcoholes para la formación de olefinas se asocia con las propiedades ácido base de la superficie de un sólido catalítico. En general, se ha llegado a establecer que las propiedades ácidas de los sólidos catalíticos muchos de ellos inducen a la reacción de isomerización de la estructura olefínica producida. También se ha reportado que la relativa debilidad de los sitios ácidos activa la deshidratación de los alcoholes, los sitios ácidos muy fuertes son los causantes de la isomerización estructural. Se ha llegado a establecer un perfecto paralelismo entre lo ocurrido

en la reacción de deshidratación del 4-metil-2-pentanol, y la fuerza de acidez del sólido, calculada a partir de los indicadores de Hammet ( $H_0$ ).<sup>62</sup>

La descomposición del isopropanol es utilizada como una reacción prueba para estudiar el carácter ácido o básico de los sitios catalíticos de los óxidos. A. Gervasini y A. Auroux,<sup>63</sup> han establecido que la energía de activación de la reacción de deshidrogenación es independiente de la fuerza de los sitios catalíticos.

En las reacciones químicas el requerimiento principal para que exista actividad catalítica es que el sólido ácido, debe ser capaz de formar iones carbonio como intermediarios en reacciones de desintegración, polimerización e isomerización.

Un sitio ácido puede ser tipo Brønsted el cual es un donador de un protón o tipo de Lewis el cual actúa como un aceptor de electrones. Existen varios métodos para medir acidez, pero no todos pueden distinguir entre los dos tipos de sitios y simplemente reportan la acidez total. Por ejemplo, cuando la estructura de la alúmina es calentada, el agua es desalojada y los sitios ácidos Brønsted son convertidos en sitios ácidos de Lewis.

### ***1.7 Fotocatálisis***

Cuando una solución que contiene partículas suspendidas de un semiconductor tipo n como la titania es iluminada apropiadamente con radiación de energía más grande que la energía de banda prohibida del semiconductor, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Este proceso hace que se generen pares electrón-hueco en el semiconductor<sup>64,65</sup>. El  $TiO_2$  se convierte así, en un material altamente oxidante que puede iniciar la oxidación de contaminantes orgánicos en la superficie sólido-líquido con el oxígeno disuelto, agua, iones hidroxilo o radicales hidroxilo. Los huecos (carga positiva) pueden directamente oxidar compuestos orgánicos o generar fuentes oxidantes tales como los radicales hidroxilo, los cuales pueden oxidar compuestos orgánicos<sup>65</sup>.

### ***1.7.1 Excitación molecular electrónica***

El proceso fotocatalítico se lleva a cabo inicialmente mediante una absorción de fotones por la molécula orgánica (adsorbato) para formar estados excitados altamente reactivos.

La excitación electrónica de la molécula depende principalmente del cambio del momento dipolar,  $\mu_{if}$ , cuando se efectúa una interacción con la radiación electromagnética y hace que se lleve a cabo una transición desde su estado inicial *i* al estado final *f*.

Una excitación débil no inducirá efectivamente a una reacción fotoquímica, en el sentido de que son pocos los fotones que son absorbidos. Sin embargo, debemos tener en mente que la reacción por sí misma será eficiente si cada fotón adsorbido puede realizar una reacción fotocatalítica dando lugar a productos deseados con alta selectividad.

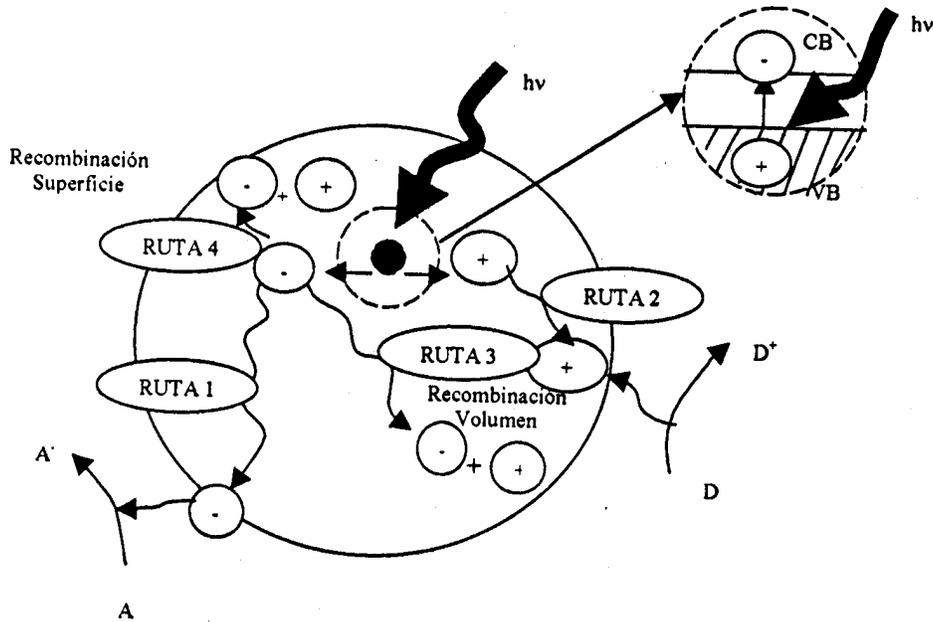
### ***1.7.2 Excitación del catalizador con propiedades semiconductoras***

A diferencia de los metales, los cuales presentan un continuo de estados electrónicos, los semiconductores poseen una región, llamada energía de banda prohibida ( $E_g$ ), la cual se extiende desde el máximo de la banda de valencia (que esta llena) hasta el mínimo de la banda de conducción (que esta vacía), donde no hay niveles energéticos que puedan favorecer la recombinación de un electrón y un hueco producidos por la foto activación del sólido. Una vez que la excitación se lleva a cabo, hay un tiempo de vida media suficientemente grande, del orden de los nanosegundos,<sup>66</sup> para crear un par electrón-hueco y llevarse a cabo la transferencia de carga a las especies líquidas o gaseosas adsorbidas previamente en la superficie del semiconductor.<sup>67</sup> La excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción iniciada por la absorción de luz con una energía igual o mayor que la  $E_g$  en el semiconductor se presenta en la figura 1.21. Los electrones y los huecos generados pueden seguir varios caminos.

El electrón puede migrar a la superficie del semiconductor y reducir a una molécula aceptora de electrones (generalmente al oxígeno en una solución

aereada) (ruta 1) y un hueco puede migrar a la superficie para oxidar a una especie donadora de electrones (ruta 2).

La velocidad y la probabilidad de la transferencia de carga de los electrones y huecos dependen de las respectivas posiciones de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de los potenciales redox de los adsorbatos.



**Figura 1.21.** Esquema de fotoexcitación de un sólido seguido por los eventos de desexcitación.

También puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco en el volumen (bulk) del semiconductor (ruta 3) o en la superficie (ruta 4) con la liberación de calor.

El proceso de retrodonación de carga de las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor también puede llevarse a cabo.

La eficiencia del proceso fotocatalítico se mide como el rendimiento cuántico, el cual es definido como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido. La habilidad de medirla luz absorbida es muy difícil en sistemas heterogéneos debido a la dispersión de la luz por la superficie del semiconductor. Se asume que toda la luz es absorbida y la eficiencia está acotada como un rendimiento cuántico aparente.

Si se forman varios productos en la reacción fotocatalítica, entonces la eficiencia es medida como el rendimiento de un producto en particular.

Para determinar la eficiencia o el rendimiento cuántico, se considera una combinación de todos los caminos probables que siguen los electrones y los huecos.

El rendimiento cuántico,  $\phi$ , de un sistema ideal esta dado por la siguiente relación:

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (1.22)$$

Donde  $\phi$  es directamente proporcional a la velocidad de transferencia de carga ( $k_{CT}$ ) e inversamente proporcional a la suma de la velocidad de transferencia de carga ( $k_{CT}$ ) y la velocidad de recombinación del hueco y del electrón ( $k_R$ ) (en el bulk y en la superficie). Se asume que la difusión de los productos en la solución ocurre rápidamente sin las reacciones inversas que pueden ocurrir como la recombinación de los electrones con los donadores y la recombinación de los huecos con los aceptores.

### ***1.7.3 Proceso de transferencia electrónica fotoinducida en la superficie del catalizador***

En un estado excitado, un semiconductor se convierte en una molécula altamente reactiva. La transferencia se lleva a cabo entre las moléculas situadas en la superficie o entre un sitio superficial y una molécula.

El proceso de transferencia electrónica puede ser dividido en dos. Las categorías involucran la excitación directa del adsorbato por el fotón o la excitación del sólido por el fotón seguido por la excitación del adsorbato. Cuando hay niveles de energía accesibles en el sustrato y hay una fuente de interacción electrónica entre el sustrato y el adsorbato, la transferencia electrónica puede ser medida por el sustrato. Un electrón se transfiere desde el donador a un nivel del sustrato y después al orbital aceptor. Este esquema opera en la fotosensitización de las partículas de un semiconductor por moléculas colorantes donde un electrón se

transfiere desde el estado excitado de la molécula colorante en la partícula semiconductor de la cual posteriormente reduce otro adsorbato.<sup>68-71</sup>

## CAPITULO II

### EXPERIMENTACIÓN

#### II.1 Síntesis de los catalizadores $TiO_2$

Se sintetizaron 4 catalizadores al 100%  $TiO_2$  a pH 3 y 9, con dos tipos de solventes (etanol y ter-butanol), como se muestra en la figura 2.1.

Los reactivos utilizados fueron n-Butóxido de Titanio, Etanol, ter-Butanol, Agua desionizada,  $HNO_3$  (al 66 %) y  $NH_4OH$  (al 35%  $NH_3$  en agua).

Las relaciones molares fueron:

$$\text{Agua / alcoxido} = 8 / 1$$

$$\text{Agua / alcol} = 1 / 2$$

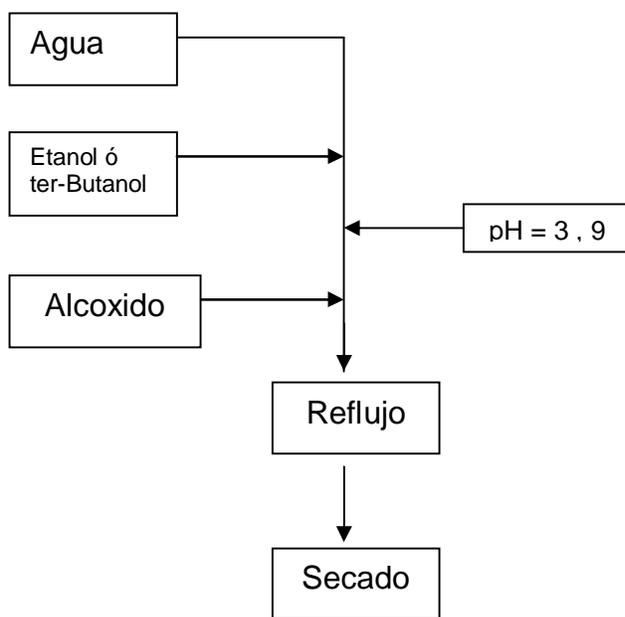


Figura 2.1. Diagrama de flujo para la síntesis del catalizador  $TiO_2$

## II.2 Síntesis de los catalizadores $TiO_2-CeO_2$ al 10% en $CeO_2$

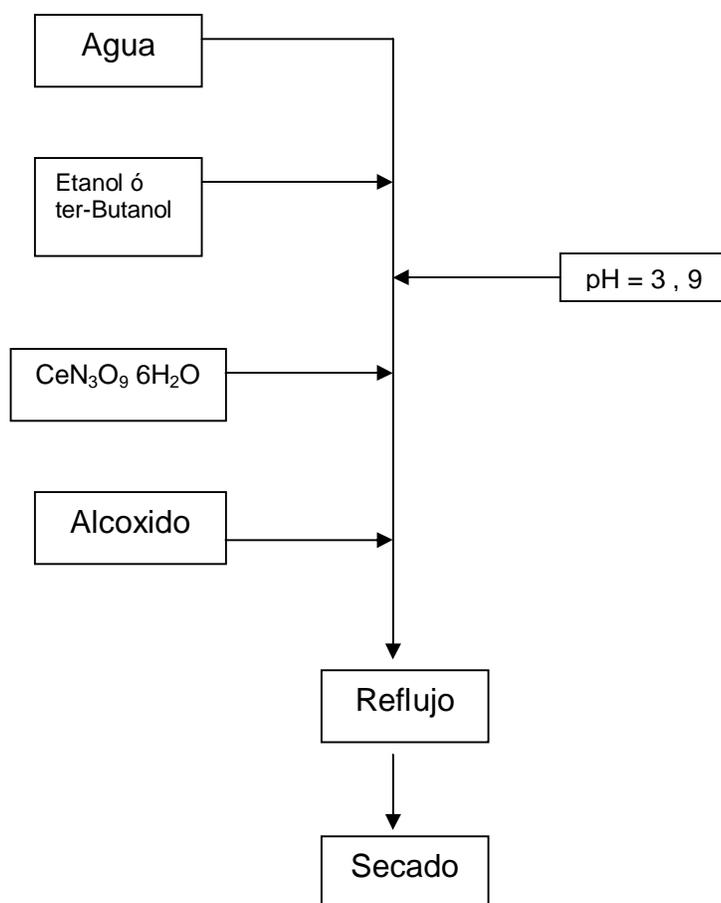
Se sintetizaron 4 catalizadores al 90%  $TiO_2$  y 10%  $CeO_2$  a pH 3 y 9, con dos tipos de solventes (etanol y ter-butanol), como se muestra en la figuras 2.2 y 2.3.

Los reactivos utilizados fueron n-Butóxido de Titanio, Nitrato de Cerio, Etanol, ter-Butanol, Agua desionizada,  $HNO_3$  (al 66 %) y  $NH_4OH$  (al 35%  $NH_3$  en agua).

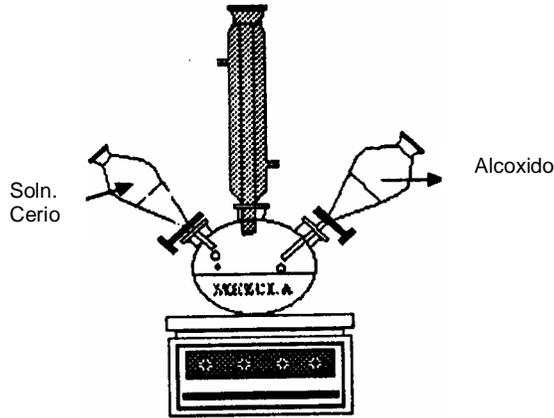
Las relaciones molares fueron:

$$\text{Agua / alcoxido} = 8 / 1$$

$$\text{Agua / alcol} = 1 / 2$$



**Figura 2.2.** Diagrama de flujo para la síntesis del catalizador  $TiO_2-CeO_2$



**Figura 2.3.** Sistema de reflujo para la síntesis del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

### **II.3 Caracterización de los catalizadores $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$**

#### **II.3.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)**

El área específica, tamaño de poro y volumen de poro se cálculo por el método BET, usando un equipó Autosorb-3B Quanta Chrome con adsorción de nitrógeno y con una preevacuación de material a 350 °C.

#### **II.3.2 Dimensión Fractal**

La dimensión fractal de los materiales se determinó por un método termodinámico<sup>72</sup> basado en el análisis de isotermas de adsorción-desorción dentro de un modelo de superficie  $S$  de curvatura constante de radio  $r$  como:

$$S \propto r^{Df} \quad (2.1)$$

donde

$$r = \frac{2\sigma v}{RT(-\ln X)}, \quad S = \frac{RT}{\sigma} \int_{N(X)}^{N(X \rightarrow 1)} (-\ln X) dN \quad (2.2)$$

$$X = P/P_S, \quad (2.3)$$

$P$  es la presión de nitrógeno y  $P_S$  es la presión de saturación,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $\sigma$  es la tensión superficial de la interfase y  $N(X)$  es la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa  $X$ .

### ***II.3.3 Espectrofotometría Infrarroja***

Los materiales se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, con ayuda de un espectrofotómetro FT-IR con transformada de Fourier, marca Paragón 1000 de PERKIN ELMER.

La pastilla obtenida para dicha caracterización consiste en una mezcla de 10% muestra y 90% de KBr (como aglutinante). A esta mezcla se le aplicó una presión de 5 toneladas para obtener una pastilla transparente.

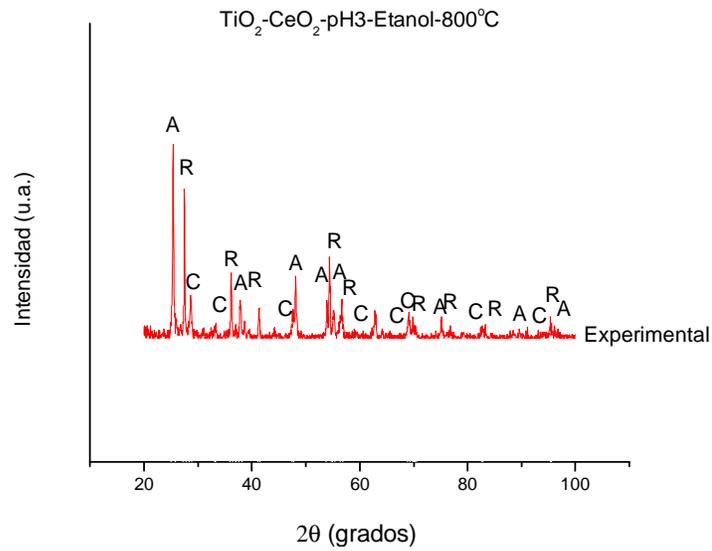
### ***II.3.4 Difracción de Rayos X***

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales se obtuvieron con la ayuda de un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo de rayos X de cobre, la longitud de onda del  $\text{CuK}\alpha$  fue seleccionada con un filtro de níquel.

#### **Identificación de una fase**

La identificación de una fase por su patrón de difracción de polvos se basa en la posición de los picos de difracción (en términos de  $\theta$  ó  $2\theta$ ) y sus intensidades relativas. Las intensidades de las líneas dependen del número y clase de centros de reflexión atómica que existe en cada conjunto de planos (figura 2.4). Existen tarjetas de identificación de sustancias ( Joint Committee of Powder Diffraction standards) que contienen espaciamiento  $d$  e intensidades de líneas relativas para compuestos puros, se han compilado datos de casi 16000 materiales cristalinos. Estas tarjetas están expuestas según el orden de los espaciamientos  $d$  para la línea más intensa.

En la figura 2.4 se muestra un difractograma experimental con la identificación de las fases presentes en un catalizador de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  tratado térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$

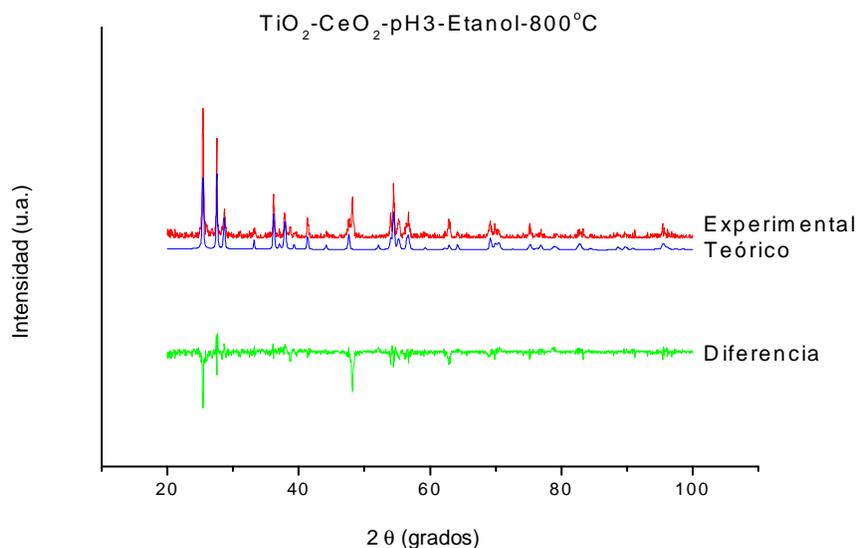


**Figura 2.4.** Identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes, A=Anatasa, C=Cerianita y R=Rutilo.

### ***II.3.5 Método de Rietveld***

Se empleó un programa de computación (Rietica) para el Análisis de Rietveld de patrones de difracción de polvos de rayos X y de neutrones.

El programa de computación fue diseñado por Australian Nuclear Science and Technology Organization y en la figura 2.5 se muestra el difractograma refinado y la diferencia con el difractograma experimental para una muestra de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  tratada térmicamente a  $800^\circ\text{C}$



**Figura 2.5.** Difractograma teórico (generado por el Método de Rietveld) y experimental de una muestra de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

### ***II.3.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)***

La caracterización por UV-Vis se realizó con un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian Modelo Cary III con accesorio de Reflectancia Difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se utilizó como referencia fue el  $\text{CaSO}_4$  con reflectividad del 100%.

### ***II.4 Actividad catalítica (reacción de deshidratación de isopropanol)***

Los estudios de actividad catalítica se realizan utilizando la reacción de deshidratación de isopropanol en un tren catalítico (el cual consta de un reactor diferencial y un saturador ambos de vidrio Pyrex.) y un cromatógrafo de gases AUTOSYSTEM XL (1A) PERKIN ELMER para el análisis de los efluentes de reacción.

Las muestras fueron activadas en  $\text{N}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora, la temperatura de reacción fue de  $225\text{ }^\circ\text{C}$

Las condiciones de análisis para el cromatógrafo de gases son las siguientes:

- Detector FID

- Puerto de inyección Split / Splitless PSS con PPC
- Temperatura del puerto de inyección 250 °C
- Columna PONA, 15 m, 0.53 mm DI, 0.5 µm película
- Gas de arrastre Nitrógeno
- Velocidad de flujo en la columna 15 ml / min (7.2 psi)
- Programa de temperatura del horno 50 °C / 2.0 min  
Rampa 1 12 °C / min a 100 °C , 0 min  
Rampa 2 15 °C / min a 180 °C , 0 min
- Gases de combustión del detector 450 ml / min de Aire y 45 ml / min Hidrógeno
- Temperatura del detector 300 °C
- Volumen de inyección 2µl
- Velocidad de inyección rápida
- Puntos por segundo 12.5
- Rango 1
- Atenuación -4 (4)

### **Cálculos para la obtención de la Actividad Específica**

La actividad específica es llamada también velocidad de la reacción (V) y se define como los moles de reactivo transformados por segundo y por gramo de catalizador. La velocidad de la reacción se calcula mediante el porcentaje de conversión total de la reacción (%C<sub>T</sub>) (definido como la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción), y por las condiciones de flujo (F), la presión de vapor del reactivo (P<sub>V</sub>), la masa del catalizador (m) y la temperatura de reacción (T). Los resultados son expresados a condiciones normales de presión y temperatura (P = 760 mmHg y T = 273 K).

La actividad específica se determinó mediante la ecuación 2.4

$$V = \frac{F}{22400} * \frac{P_V}{760} * \frac{1000}{m} * \frac{273}{T} * \frac{\%C_T}{100} \quad (2.4)$$

### **Cálculos para la obtención de la selectividad (Se).**

La selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador y su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, y el catalizador posee la capacidad de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calculó a partir de la cantidad de un producto determinado con relación al total de reactivo transformado (ecuación 2.5):

$$\%Se_i = \frac{\%C_i}{\%C_T} * 100 \quad (2.5)$$

donde

$\%Se_i$  es el porcentaje de selectividad del compuesto  $i$

$\%C_i$  es el porcentaje de conversión del producto  $i$

### **Cálculo de la Constante de Autodesactivación (Kd)**

La desactivación de los catalizadores, o disminución de su actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador partículas extrañas inhibidoras.

La constante de autodesactivación se calculó mediante la ecuación 2.6

$$\frac{C_o}{C_i} = 1 + K_d t \quad (2.6)$$

donde

$C_o$  es la conversión inicial

$C_i$  es la conversión al tiempo  $i$

$K_d$  es la constante de autodesactivación y

$t$  es el tiempo.

## II.5 Fotocatálisis

La degradación fotocatalítica de fenol se realizó de la siguiente manera.

1. Se preparo una solución de fenol a una concentración de 30 ppm en agua destilada
2. A 250 ml de solución se agregó 200 mg de catalizador para formar una suspensión
3. La suspensión se agitó por 30 minutos y posteriormente se expuso a luz ultravioleta con una longitud de onda de 250 nm
4. Después de 15 minutos de exposición en luz ultravioleta, comenzó la secuencia de muestreo tomando alícuotas de 8 ml cada 15 minutos, hasta a completar 12 muestras
5. Se centrifugaron las muestras por 45 minutos a 2500 rpm para posteriormente leer la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis

De acuerdo con la ley de Lamber-Beer, la intensidad de los picos de absorción depende de la concentración, por lo que se puede monitorear la concentración del fenol remanente a diferentes tiempos después de ponerse en contacto con el catalizador y bajo la exposición de la luz ultravioleta.

### Cinética de la fotoactividad

Se ha reportado<sup>73,74</sup> que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas siguen una cinética de velocidad de acuerdo al modelo Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_2 C} \quad (2.6)$$

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 y  $C$  es la concentración del reactivo. Esta ecuación a demostrado linealidad cuando se grafican los datos del inverso de la velocidad inicial contra el inverso de la concentración inicial

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2} * \frac{1}{C} \quad (2.7)$$

la ecuación de velocidad 2.6 para un reactor batch tiene la siguiente forma<sup>73</sup>

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{mk_1k_2C}{1+k_2C} \quad (2.8)$$

Donde  $m$  es la masa del catalizador y  $V$  es el volumen del líquido.

Integrando la ecuación 2.8 desde un tiempo  $t=0$  al tiempo  $t=i$  y desde la concentración inicial  $C_o$  a la concentración  $C_i$  y reorganizando la ecuación se tiene:

$$\frac{-\text{Ln} \frac{C_o}{C}}{C_o - C} = -k_2 + \frac{mk_1k_2}{V(C_o - C)}t \quad (2.9)$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de una recta  $y = a + bx$  por lo que al graficar  $[\text{Ln} (C_o/C)/(C_o-C)]$  vs  $t/(C_o-C)$  se puede calcular la constante de adsorción ( $k_2$ ) a partir del punto de la ordenada al origen  $a = -k_2$  y la constante de velocidad aparente ( $k_1$ ) con el valor de la pendiente  $b = (mAk_1k_2) / V$  donde  $k_1 = bV / mAk_2$

Por otro lado, el tiempo requerido para que  $C_o$  sea igual  $C_o/2$ , puede ser definido como el tiempo aparente de vida media ( $t_{1/2}$ ) y esta dado por la ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\left( \frac{0.693}{k_1k_2} + \frac{C_o}{2k_1} \right)}{\frac{m}{V}} \quad (2.10)$$

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1 Catalizadores $TiO_2$

##### III.1.1 Caracterización de los catalizadores $TiO_2$

###### III.1.1.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se puede observar diferentes isothermas. Los sólidos se pueden clasificar en:

- microporosos si el radio promedio de poro es  $\leq 15 \text{ \AA}$
- mesoporosos si el radio de poro se encuentra entre  $15 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$  y
- macroporosos si el radio de poro se encuentra entre  $500 \text{ \AA} \leq r < 1000 \text{ \AA}$

La forma de la isoterma de adsorción obtenida en  $V_{ad}$  contra  $P/P_0$  nos da información de la forma y tamaño de poro en el sólido, y puede llegar a ajustarse a una de los siguientes cinco tipos:

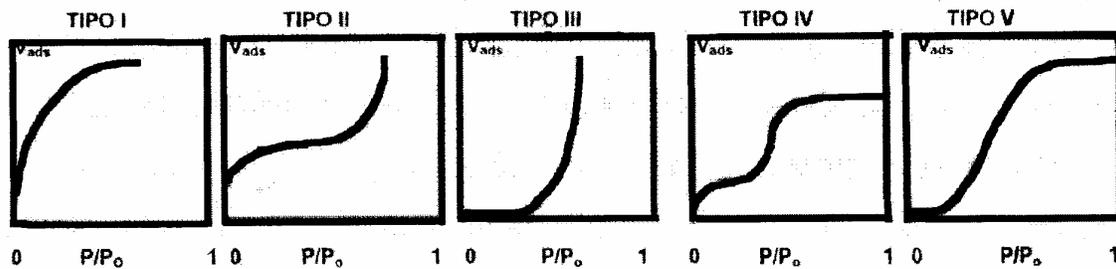
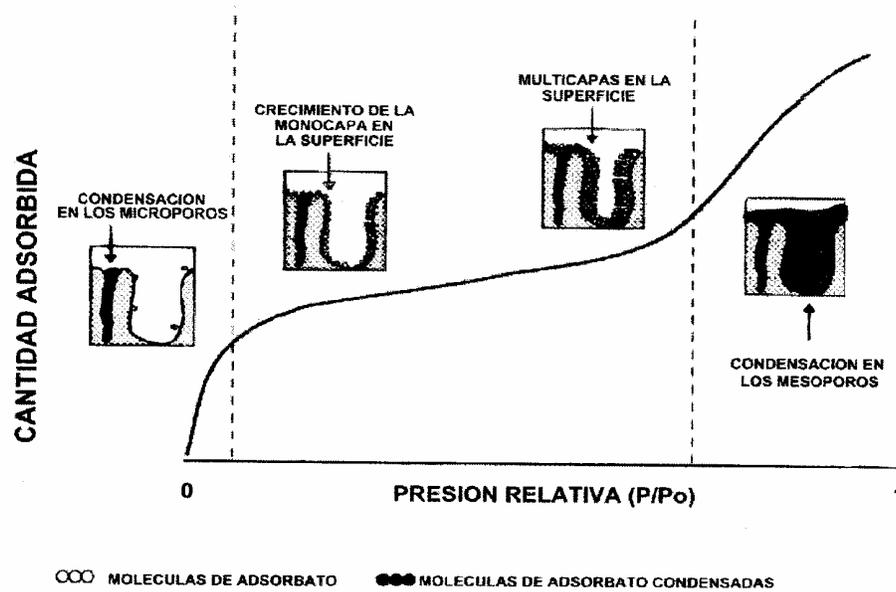


Figura 3.1. Tipos de isothermas de adsorción física.

- I. Isotherma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.
- II. Es la más frecuente e indica que la adsorción no alcanza el límite correspondiente a la formación de la monocapa. Es del tipo BET.
- III. Implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato.
- IV. Se presenta en adsorbentes con diámetro de poro aproximado de  $30 \text{ \AA}$ . En este tipo de adsorción, a bajas temperaturas las moléculas del adsorbato se depositan en la superficie de los microporos y a medida que se incrementa la presión, las moléculas del adsorbato forman una monocapa sobre la

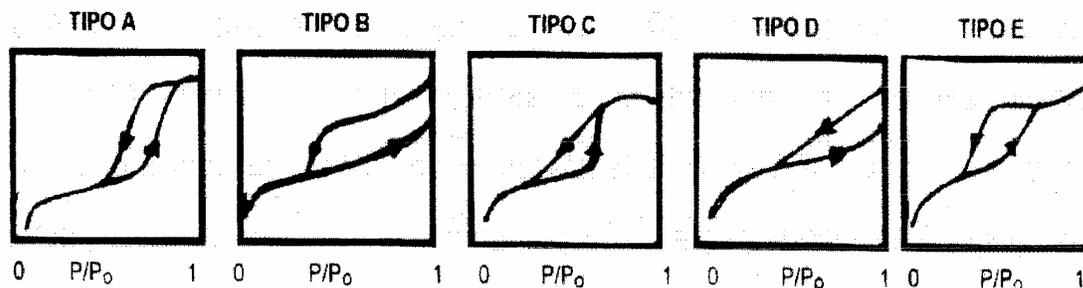
superficie del sólido. Esta parte de la curva de la isoterma se le denomina la región de BET. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final de la región del BET. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos y es ahí donde se realiza el cálculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos (figura 3.II).



**Figura 3.II.** Proceso de adsorción física en un material con una isoterma de tipo IV.

V. Resulta de una interpretación potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos.

Si graficamos el volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ) y el volumen de desorción ( $V_{des}$ ) contra  $P/P_0$  (figura 3.III) se pueden observar rizados de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.



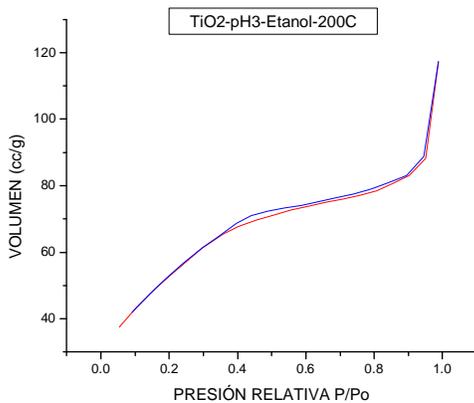
**Figura 3.III.** Lazos de histéresis de diferentes sistemas.

- El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.
- El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.
- El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.
- El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

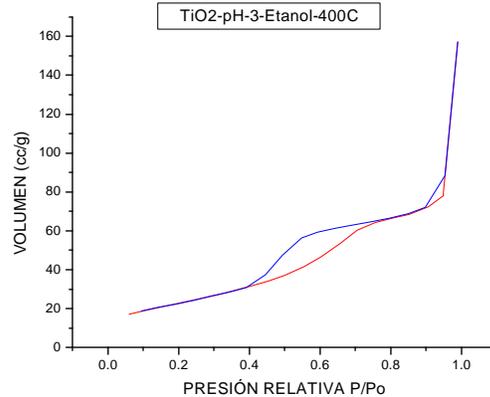
Las figuras 3.1 y 3.2 son isothermas con dos lazos de histéresis (tipo B y tipo E) que indican dos tipos de poros, uno corresponde a catalizadores con forma de rejilla o poros interplanares y el otro a poros tipo cuello de botella. Estos lazos se van ampliando conforme se aumenta la temperatura de calcinación.

Ambas isothermas presentan puntos de inflexión por lo que se puede observar la formación de la monocapa de adsorbato sobre el adsorbente.

Se observa que a valores  $P/P_0 > 0.8$  inicia una rápida condensación del adsorbato debido a las interacciones adsorbato-adsorbato.

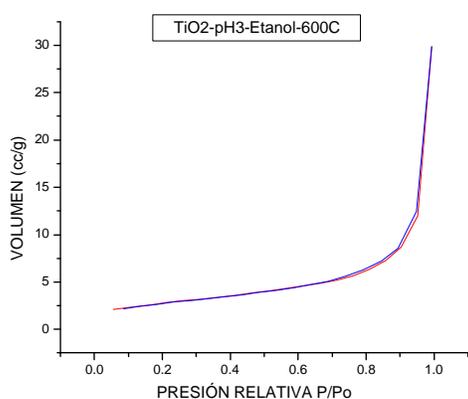


**Figura 3.1.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH}_3\text{-Etanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.

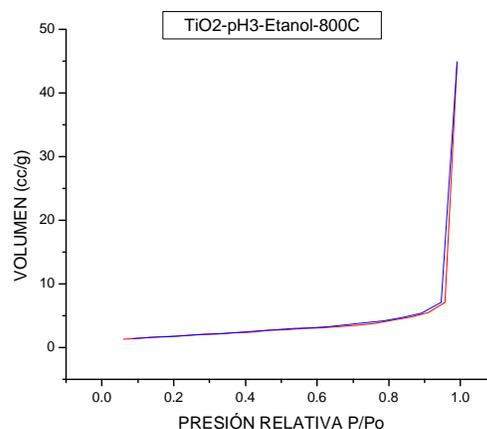


**Figura 3.2.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH}_3\text{-Etanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.

Las figuras 3.3 y 3.4 se observa que a valores mayores de  $P/P_0 = 0.8$  inicia una rápida condensación del adsorbato debido a las interacciones adsorbato-adsorbato. Las isothermas no presentan ningún punto de inflexión por lo que no se puede ver la formación de la monocapa de adsorbato sobre el adsorbente. Estas isothermas son del tipo III son características de sólidos no porosos o macroporosos.

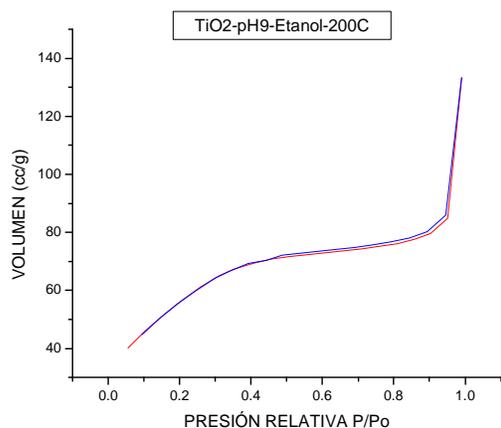


**Figura 3.3.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-Etanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.

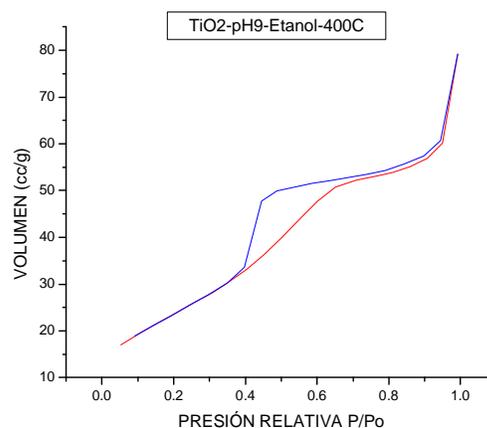


**Figura 3.4.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-Etanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.

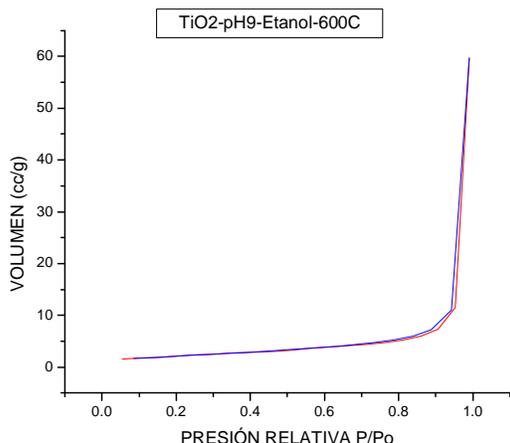
En las figuras 3.5-3.8 los tipos de isothermas para sólidos  $\text{TiO}_2\text{-pH9-Etanol}$  son las mismas de los sólidos  $\text{TiO}_2\text{-pH3-Etanol}$  (figuras 3.1-3.4) con una ligera variación, por lo que podemos suponer que el catalizador de hidrólisis no influye en el tipo de lo poro.



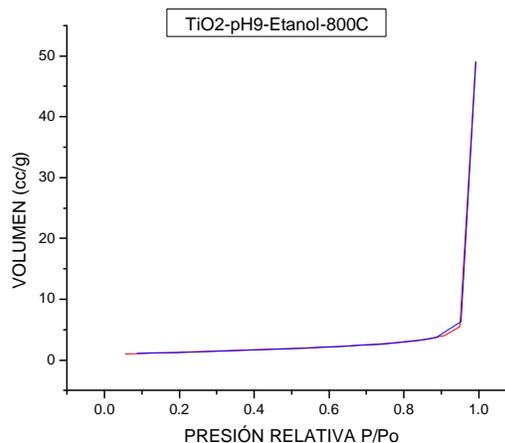
**Figura 3.5.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.6.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.

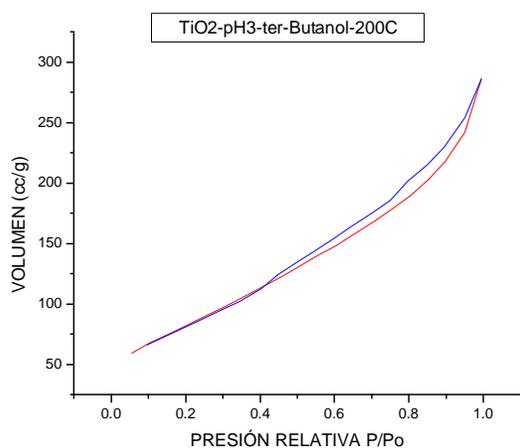


**Figura 3.7.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.

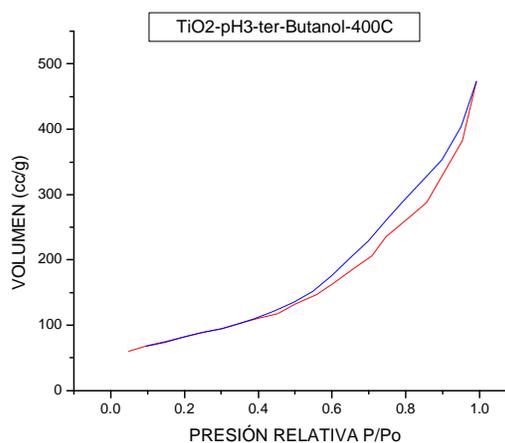


**Figura 3.8.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.

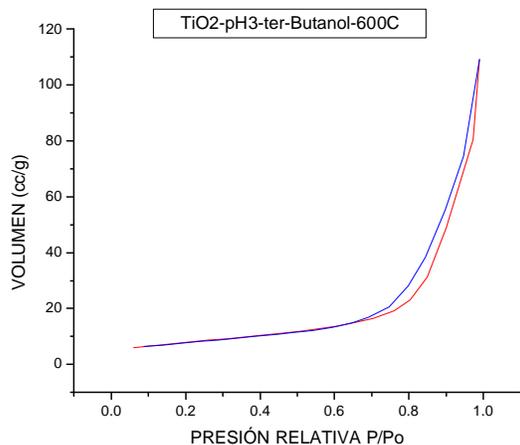
En las figuras 3.9-3.11 se observa que las isotermas de adsorción son similares a las isotermas de desorción para los sólidos  $\text{TiO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$ . Estas isotermas corresponden a un sólido con poros en forma de placas y en la figura 3.12 es una isoterma del tipo III característica de sólidos no porosos o macroporoso. Conforme aumenta la temperatura de calcinación de sólido, los lazos de histéresis se van ampliando y la capacidad adsorbente de los sólidos va disminuyendo (de  $300\text{ cc/g}$  a  $20\text{ cc/g}$ ).



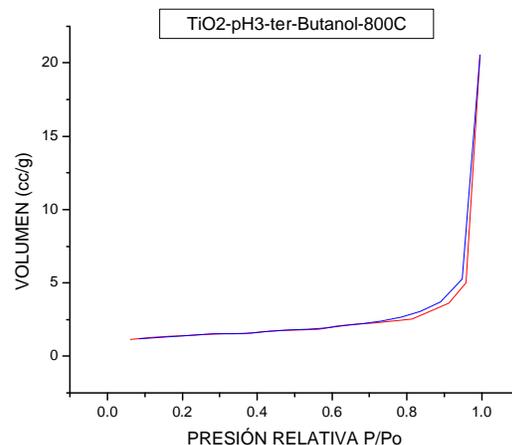
**Figura 3.9.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.10.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.



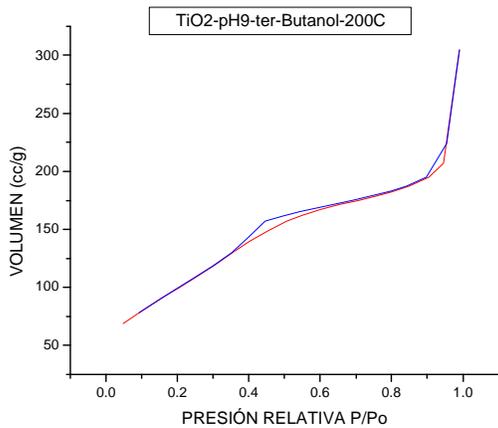
**Figura 3.11.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.



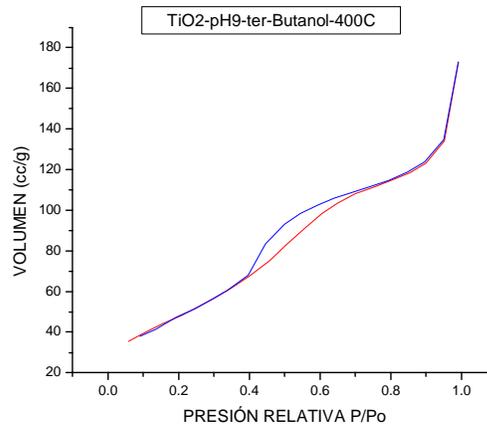
**Figura 3.12.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.

Las figuras 3.13-3.16 son isothermas con dos lazos de histéresis (tipo B y tipo E) que indican dos tipos de poros, uno corresponde a catalizadores con forma de rejilla o poros interplanares y el otro a poros tipo cuello de botella. Estos lazos se van ampliando conforme se aumenta la temperatura de calcinación.

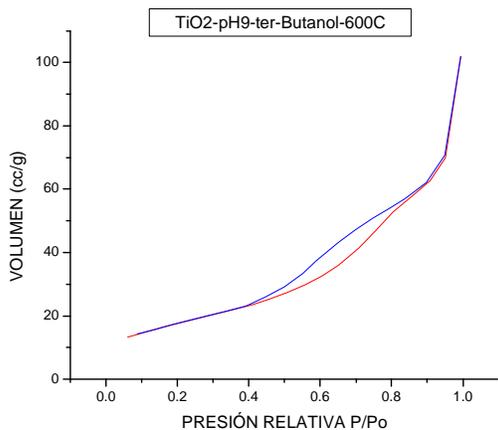
Al comparan los sólidos preparados con etanol con los preparados con ter-Butanol se ve que el ter-butanol estabiliza en gran medida la forma de los poros con forme aumenta la temperatura de calcinación. Esto se refleja en la forma de las isotérmicas y lazos de histéresis despues de los  $200^\circ\text{C}$  y en la disminución del volumen adsorbido (de  $300\text{ cc/g}$  a  $100\text{ cc/g}$ ).



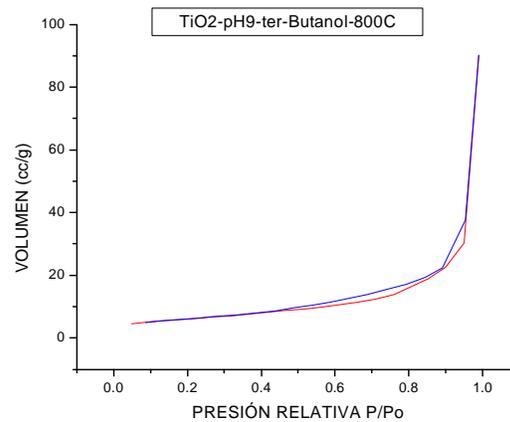
**Figura 3.13.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.14.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.15.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.

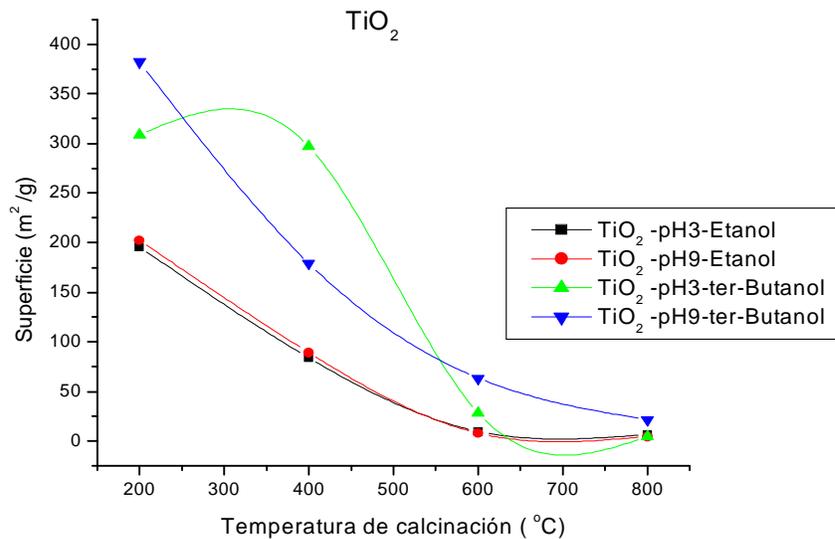


**Figura 3.16.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.

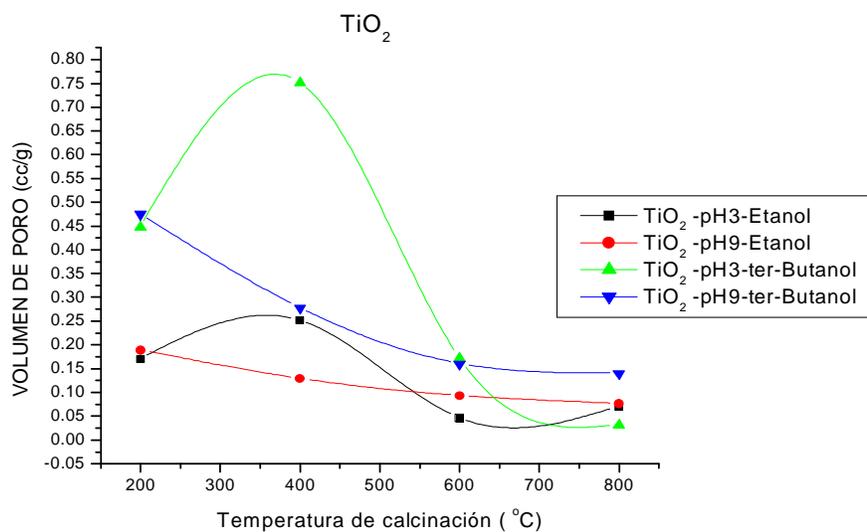
### Resultados cuantitativos de la textura por el método BET

Catalizador 100% TiO <sub>2</sub>	Diám.de Poro (Å)	Vol.de Poro (cc/g)	Área (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	18.98	0.1698	195.600
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	37.97	0.2512	83.880
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	18.65	0.0458	9.620
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	33.03	0.0697	6.607
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	19.04	0.1885	202.400
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	33.83	0.1287	89.070
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	21.15	0.0927	7.901
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	23.75	0.0756	4.587
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	34.14	0.4472	308.300
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	48.72	0.7512	296.800
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	12.00	0.1721	28.580
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	32.95	0.0311	4.410
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	30.49	0.4748	382.200
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	33.92	0.2781	179.200
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	38.00	0.1599	63.610
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	37.14	0.1399	21.540

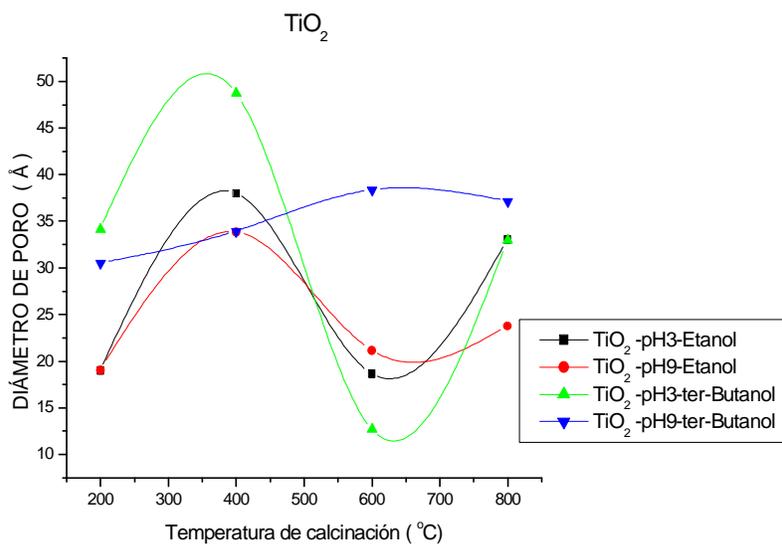
Tabla 3.1. Resultados de la caracterización por el método BET para los catalizadores de TiO<sub>2</sub>



**Figura 3.17.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la superficie de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$



**Figura 3.18.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre el volumen de poro de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$



**Figura 3.19.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre el diámetro de poro de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$

De la tabla 3.1 y las figuras 3.17-3.19 se puede decir lo siguiente:

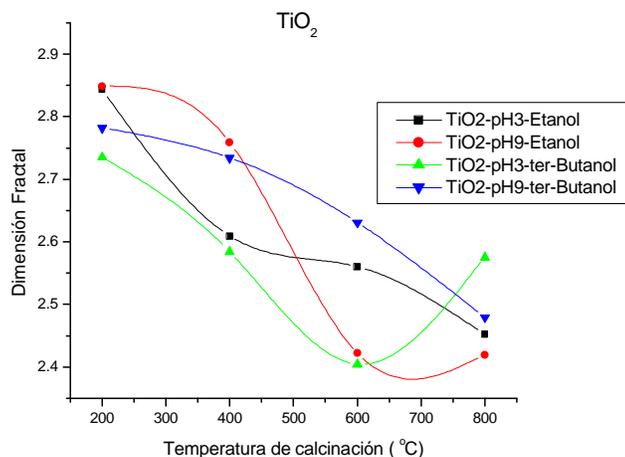
1. El proceso de sinterizado (caracterizado por una disminución del área específica con el incremento de la temperatura) afecta casi en la misma proporción a los sólidos preparados con etanol y a los preparados con ter-butanol.
2. El ter-Butanol usado como solvente en la síntesis lleva a un mayor diámetro de poro al material  $\text{TiO}_2$  y se refleja en el área específica.
3. El volumen de poro es mayor cuando se utiliza ter-Butanol.
4. El ascenso del volumen de poro probablemente se debe a la evacuación de material orgánico y agua dentro de los poros después de los  $200^\circ\text{C}$  hasta los  $400^\circ\text{C}$ , y el descenso del volumen de poro después de los  $400^\circ\text{C}$  se debe al cambio textural debido al proceso de sinterizado.
5. La explicación dada en 4 es la misma para el diámetro de poro.

### III.1.1.2 Dimensión Fractal

A continuación se muestran los resultados de la caracterización por dimensión fractal para los catalizadores  $\text{TiO}_2$

Catalizador 100% $\text{TiO}_2$	Dimensión Fractal
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-200°C	2.844
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-400°C	2.609
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-600°C	2.560
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-800°C	2.452
<hr/>	
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-200°C	2.848
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-400°C	2.759
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-600°C	2.422
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-800°C	2.419
<hr/>	
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-200°C	2.735
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-400°C	2.584
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-600°C	2.407
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-800°C	2.575
<hr/>	
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-200°C	2.782
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-400°C	2.734
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-600°C	2.631
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-800°C	2.479

**Tabla 3.2.** Dimensión fractal para los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$



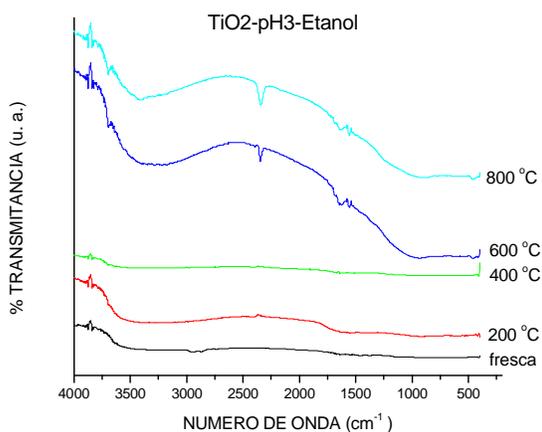
**Figura 3.20.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la dimensión fractal de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$

En tabla 3.2 y la figura 3.20 se observa la influencia del catalizador de hidrólisis, del solvente y de la temperatura de calcinación de cada catalizador  $\text{TiO}_2$  sobre el valor de la dimensión fractal ( $d_f$ ) como sigue:

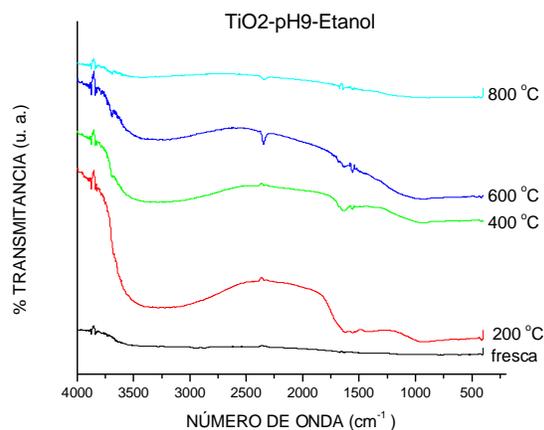
1. Los materiales que se preparan usando catalizadores de gelación básicos, las reacciones de condensación son favorecidas<sup>75</sup> y de acuerdo a los valores de  $d_f$ , el proceso de condensación incrementa la rugosidad de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , es decir el catalizador de gelación básico es el parámetro que más influye en la geometría superficial del catalizador.
2. En los materiales preparados usando catalizadores de gelación ácidos, las reacciones de hidrólisis son favorecidas<sup>75</sup> y de acuerdo a los valor de  $d_f$ , la hidrólisis produce materiales menos rugosos en comparación a los materiales que se preparan usando catalizadores de gelación básicos.
3. El efecto de la temperatura de calcinación en los materiales es importante en cada uno de ellos, y se observa una clara disminución en el valor de  $d_f$ , lo cual indica que los materiales están perdiendo rugosidad y a su vez perímetro de poro.

### III.1.3 Espectrofotometría Infrarroja

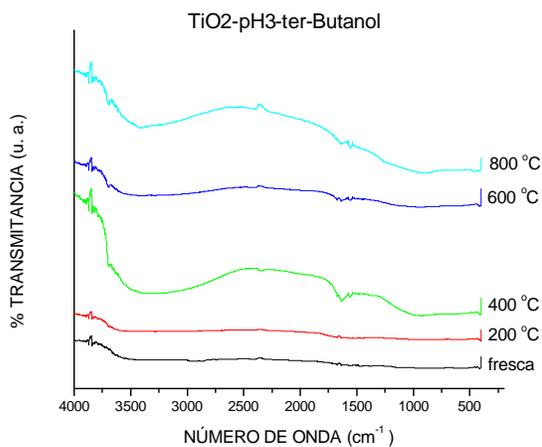
En las figuras 3.21-3.24 se presentan los efectos térmicos en los espectros infrarrojos para las cuatro condiciones de síntesis del catalizador  $\text{TiO}_2$ .



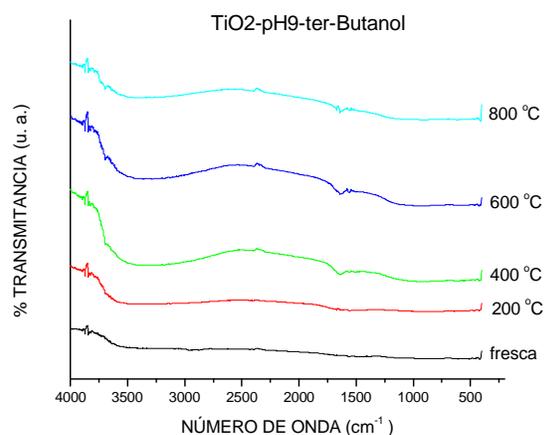
**Figura 3.21.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.22.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.23.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.24.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Butanol a diferentes temperaturas de calcinación.

Para la mayoría de los espectros se observa una banda intensa situada alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo unidos al átomo de titanio y los OH del agua y etanol que están ocluidos en los poros de la titania fresca. Cuando las muestras son geladas a pH 3 se nota una disminución drástica de esta banda de alta energía, sin embargo en las muestras a pH9 la velocidad de deshidroxilación es mucho menor. Por lo tanto el sólido final estará más hidroxilado que las  $\text{TiO}_2$ -pH9. Para los fines a los que estarán destinados estos sólidos, la presencia de grupos hidroxilo estables arriba de  $1000^\circ\text{C}$ , es de suma importancia, ya que generan una inestabilidad eléctrica que origina la creación de vacancias y estabilización de electrones libres.

A  $1630\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración de flexión de los grupos OH del agua. Dicha banda disminuye su intensidad con el tratamiento térmico y como se puede ver. Esto nos hace suponer que la muestra se ha deshidratado a los  $200^\circ\text{C}$ , sin embargo, los grupos OH son fuertemente enlazados en la red del material sol-gel y dicho material se deshidroxila paulatinamente, manteniendo OH aun a altas temperaturas.

### III.1.1.4 Difracción de Rayos X

A continuación se muestran los resultados del análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2$

Las fases cristalinas fueron cualificadas mediante el traslape de los difractogramas experimentales (los resultados del equipo de rayos X) y los patrones de difracción teóricos (generados a partir de datos cristalográficos) para las fases brookita, anatasa y rutilo (ver apéndice A).

Catalizador 100% $\text{TiO}_2$	Fases presentes		
	Brookita	$\text{TiO}_2$ Anatasa	Rutilo
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca			
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C		*	*
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca			
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C		*	*
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca			
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C		*	*
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca			
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C		*	
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C		*	*

**Tabla 3.3.** Fases presentes en los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$

Para el catalizador  $\text{TiO}_2$  se observa la formación de la fase anatasa después de los 200°C y la fase rutilo después de los 800°C independientemente de las condiciones de síntesis, y por debajo de los 200°C el catalizador  $\text{TiO}_2$  es amorfo.

El tipo de catalizador de gelación influye en la estabilidad térmica de los catalizadores por lo siguiente:

En nuestro caso usamos  $\text{HNO}_3$  como catalizador de gelación y los materiales calcinados por debajo de los  $200^\circ\text{C}$  son amorfos, mientras que Bokhimi et al.<sup>76</sup> uso como catalizador de gelación  $\text{HCl}$  y obtuvo la fase brookita a  $70^\circ\text{C}$ . Bokhimi et al. reporto que el catalizador de hidrólisis usado en la preparación del óxido de titanio sol-gel determina la concentración de cada fase en el óxido de titanio

### III.1.1.5 Método de Rietveld

A continuación se muestran los resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas presentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2$ . Los difractogramas refinados se pueden ver en el apéndice B.

Catalizador 100% $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$		
	Anatasa % peso	Rutilo % peso	RWP
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-fresca			
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol- $200^\circ\text{C}$	100.00	0.00	23.51
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol- $400^\circ\text{C}$	100.00	0.00	17.66
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol- $600^\circ\text{C}$	100.00	0.00	9.99
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol- $800^\circ\text{C}$	7.92	92.78	10.28
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-fresca			
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol- $200^\circ\text{C}$	100.00	0.00	28.27
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol- $400^\circ\text{C}$	100.00	0.00	16.13
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol- $600^\circ\text{C}$	100.00	0.00	8.17
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol- $800^\circ\text{C}$	10.59	89.41	13.23
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-fresca			
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol- $200^\circ\text{C}$	100.00	0.00	23.87
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol- $400^\circ\text{C}$	100.00	0.00	21.34
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol- $600^\circ\text{C}$	100.00	0.00	9.23
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol- $800^\circ\text{C}$	0.43	99.57	11.81
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-fresca			
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol- $200^\circ\text{C}$	100.00	0.00	28.37
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol- $400^\circ\text{C}$	100.00	0.00	21.51
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol- $600^\circ\text{C}$	100.00	0.00	13.55
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol- $800^\circ\text{C}$	84.88	15.12	8.80

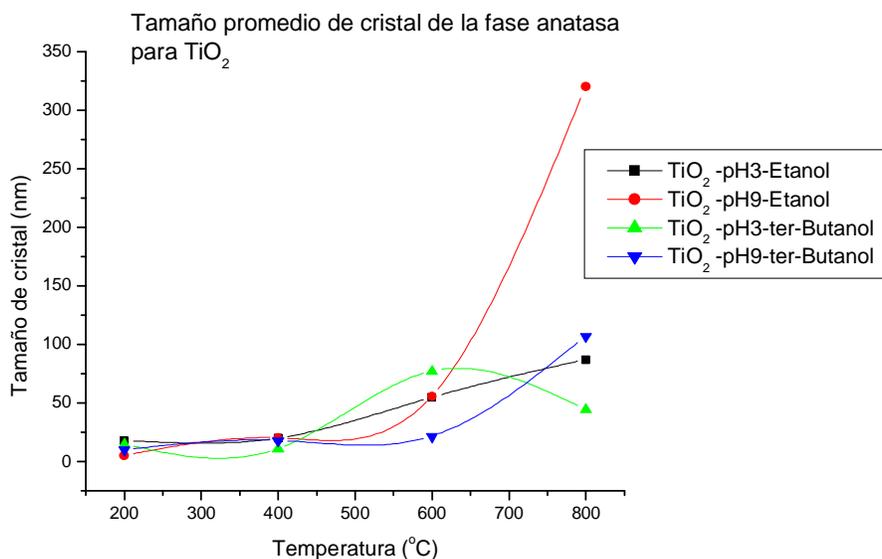
**Tabla 3.4.** Porcentaje en peso de las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$

El porcentaje en peso de la fase anatasa se mantiene constante entre los 200 y 600°C y es independiente de las condiciones de síntesis.

Entre los 600 y 800°C, más del 90% de fase cristalina anatasa se orienta hacia la fase rutilo en todos los catalizadores, excepto, para los preparados a pH9-ter-Butanol, donde el porcentaje de anatasa que se orienta hacia rutilo es menos del 20%, tal parece que existe un efecto combinado del pH9 con el ter-butanol en la estabilidad térmica de la fase anatasa.

<b>ANATASA</b>					
Catalizador <b>100% TiO<sub>2</sub></b>	Tamaño promedio de cristal <b>(nm)</b>	Parámetros de celda			<b>Densidad (g / cm<sup>3</sup>)</b>
		<b>a (nm)</b>	<b>b (nm)</b>	<b>c (nm)</b>	
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	17.6	3.79056	3.79056	9.43706	3.912
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	19.5	3.75870	3.75870	9.42429	3.984
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	54.4	3.78050	3.78305	9.51963	3.894
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	86.7	3.78528	3.78528	9.51558	3.891
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	4.9	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	19.9	4.02849	4.02849	10.11149	3.233
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	55.2	3.78596	3.78596	9.52390	3.886
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	320.0	3.81016	3.81016	9.57520	3.816
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	14.6	3.89773	3.89773	9.74160	3.584
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	10.5	3.78880	3.78880	9.48233	3.897
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	76.9	3.78537	3.78537	9.51092	3.892
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	44.1	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	9.5	3.71615	3.71615	9.65641	3.978
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	17.7	3.77493	3.77493	9.46600	3.933
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	21.3	3.78824	3.78824	9.49995	3.891
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	106.8	3.77408	3.77408	9.48921	3.925

**Tabla 3.5.** Tamaño promedio de cristal y parámetros de celda refinados para la fase anatasa presente en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>



**Figura 3.25.** Influencia de la temperatura de calcinación en el tamaño promedio de cristal de la fase anatasa para cada catalizador de  $\text{TiO}_2$

De la tabla 3.5 y la figura 3.25 se observa:

1. El tamaño promedio de cristal de la fase anatasa (76.9 nm a 600°C) se favorece cuando se usa un catalizador de gelación ácido ( $\text{HNO}_3$ ) en la preparación del catalizador  $\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-600°C
2. Si se usa un catalizador de gelación básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) en la preparación del  $\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Butanol el tamaño promedio de cristal de la fase anatasa es más pequeño (21.3 nm a 600°C) en comparación con el tamaño promedio del cristal que se obtiene usando un catalizador de gelación ácido.
3. El aumento de la temperatura de calcinación favorece el tamaño promedio de cristal.

Bokhimi et al. obtiene un tamaño promedio de cristal de 398 nm a 600°C si usa como catalizador de gelación ácido al  $\text{HCl}$ , y obtiene un tamaño promedio de 34.1 nm a 600°C si usa un catalizador de gelación básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Esto sugiere que el catalizador de gelación influye en la estabilidad térmica de los materiales del  $\text{TiO}_2$ . Esto se refleja en las temperaturas a las cuales los materiales comienzan a cristalizar y en la orientación cristalina que adquieren.

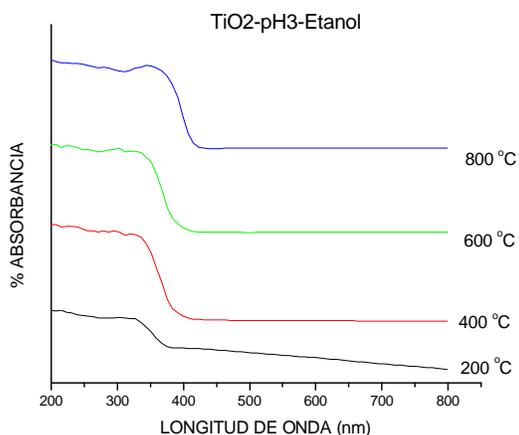
<b>RUTILO</b>					
Catalizador <b>100% TiO<sub>2</sub></b>	Tamaño promedio de cristal (nm)	Parámetros de celda			Densidad (g / cm <sup>3</sup> )
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	387.6	4.59507	4.59507	2.95920	4.245
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	471.5	4.62645	4.62645	2.97940	4.159
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	214.3	4.59330	4.59330	2.95923	4.248
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	290.4	4.58308	4.58308	2.95413	4.274

**Tabla 3.6.** Tamaño promedio de cristal y parámetros de celda refinados para la fase rutilo presente en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>

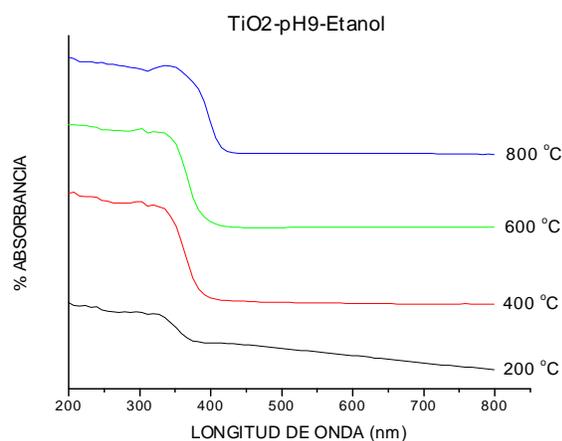
Dado que la fase rutilo aparece después de los 600°C, únicamente se puede observar un valor de tamaño promedio de cristal por cada catalizador (tabla 3.6).

### III.1.1.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)

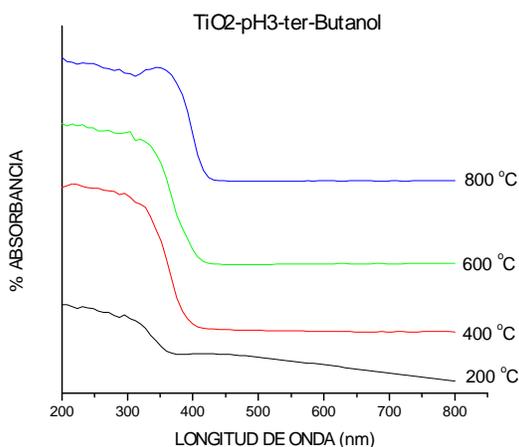
En las figuras 3.26-3.29 se observan los espectros de absorción y nos muestran un comportamiento característico de los compuestos con propiedades semiconductoras, el cual consiste en un ascenso en el borde de absorción a medida que aumenta la luz incidente.



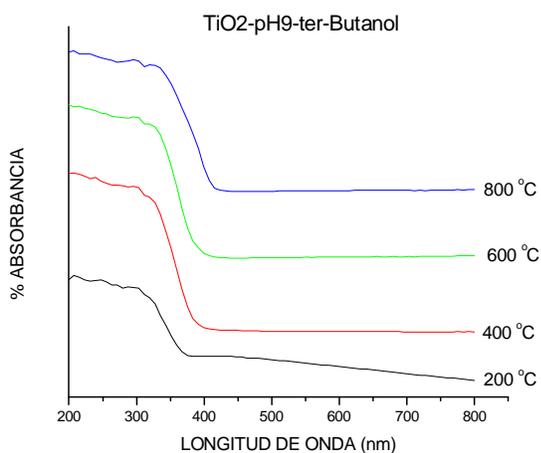
**Figura 3.26.** Espectros UV-Vis para el material TiO<sub>2</sub>-pH3-Etanol a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.27.** Espectros de FTIR para el material TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.28.** Espectros UV-Vis para el material TiO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol a diferentes temperaturas de calcinación.

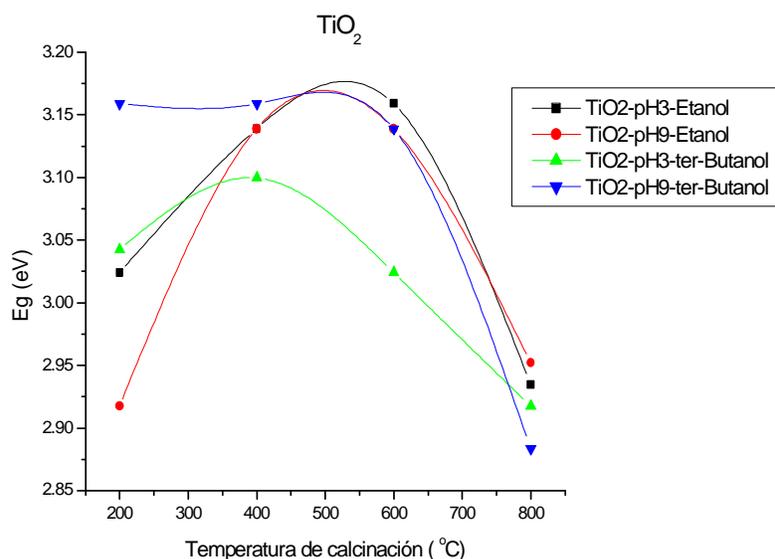


**Figura 3.29.** Espectros UV-Vis para el material TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol a diferentes temperaturas de calcinación.

En la tabla siguiente, se muestran los resultados de la energía de banda prohibida para los catalizadores  $\text{TiO}_2$  obtenida a partir de los espectros antes mencionados.

Catalizador 100% $\text{TiO}_2$	$E_g$ (eV)
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-200°C	3.0241
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-400°C	3.1389
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-600°C	3.1589
$\text{TiO}_2$ -pH3-Etanol-800°C	2.9346
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-200°C	2.9174
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-400°C	3.1389
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-600°C	3.1389
$\text{TiO}_2$ -pH9-Etanol-800°C	2.9521
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-200°C	3.0427
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-400°C	3.0997
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-600°C	3.0241
$\text{TiO}_2$ -pH3-ter-Butanol-800°C	2.9174
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-200°C	3.1589
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-400°C	3.1589
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-600°C	3.1389
$\text{TiO}_2$ -pH9-ter-Buanol-800°C	2.8834

**Tabla 3.7.** Energía de banda prohibida para los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2$



**Figura 3.30.** Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) en función de la temperatura de calcinación para los diferentes catalizadores de  $TiO_2$

De la tabla 3.7 y la figura 3.30 se observa lo siguiente:

1. El valor de  $E_g$  es mayor para la mayoría de los catalizadores en temperaturas de calcinación de 400 y 600°C. El aumento de  $E_g$  puede deberse al aumento del número de defectos estructurales generados por la evacuación de agua y material orgánico ocluidos en los catalizadores  $TiO_2$ .
2. Conforme aumenta la temperatura de calcinación el proceso de sinterizado aumenta también, lo cual hace que los defectos puntuales generados por la evacuación de agua y materiales orgánicos ocluidos disminuyan y sea menor el valor de  $E_g$ .

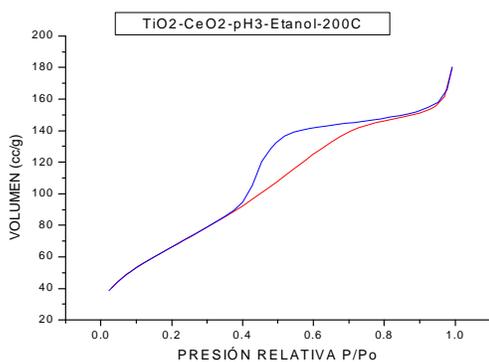
Es cierto que a 400 y 600°C la fase cristalina anatasa predomina en el catalizador, pero es difícil asociarla con el valor de  $E_g$  y lo mismo sucede con la fase cristalina rutilo.

## III.2 Catalizadores $TiO_2-CeO_2$

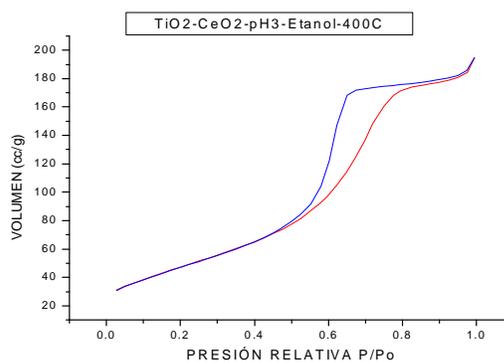
### III.2.1 Caracterización de los catalizadores $TiO_2-CeO_2$

#### III.2.1.1 Método BET (Área Específica, Diámetro de Poro y Volumen de Poro)

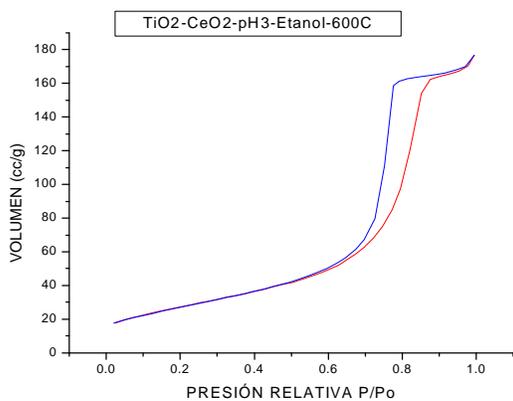
En general las isothermas de los catalizadores de  $TiO_2$  calcinados a 200 y 400°C son iguales a las isothermas de los catalizadores  $TiO_2-CeO_2$ . Después de los 400 hasta 600°C los lazos de histéresis se conservan más en los catalizadores  $TiO_2-CeO_2$  que en los catalizadores de  $TiO_2$ , lo que sugiere que el cerio le da estabilidad térmica al  $TiO_2$  conservando a mayor temperatura la geometría de los poros.



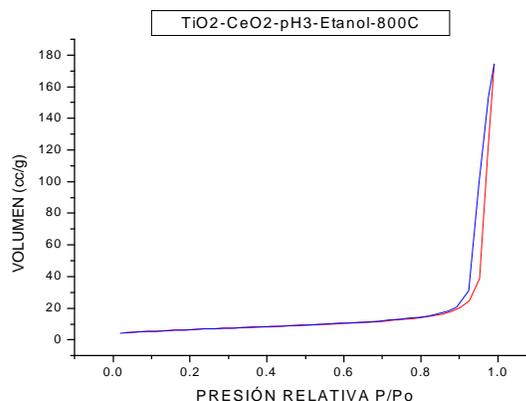
**Figura 3.31.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $TiO_2-CeO_2-pH_3-Etanol$  a una temperatura de 200°C calcinación.



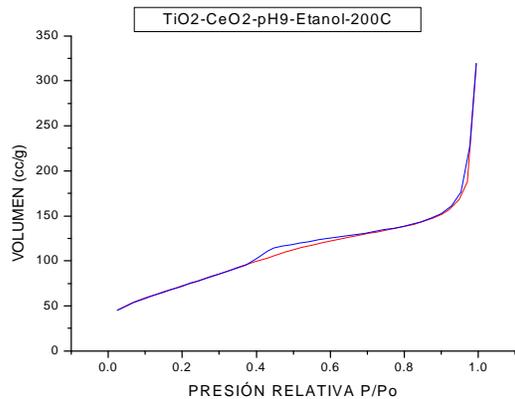
**Figura 3.32.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $TiO_2-CeO_2-pH_3-Etanol$  a una temperatura de 400°C calcinación.



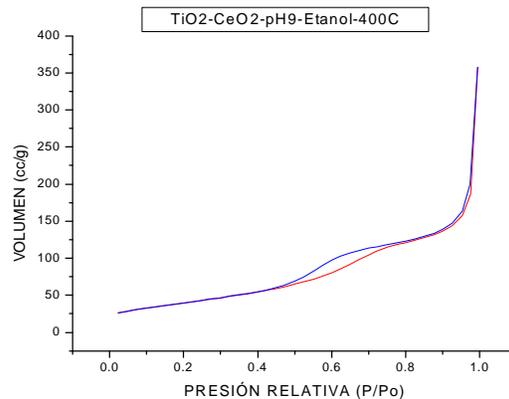
**Figura 3.33.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $TiO_2-CeO_2-pH_3-Etanol$  a una temperatura de 600°C calcinación.



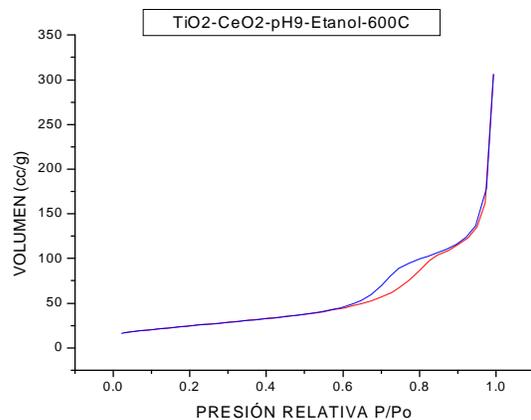
**Figura 3.34.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $TiO_2-CeO_2-pH_3-Etanol$  a una temperatura de 800°C calcinación.



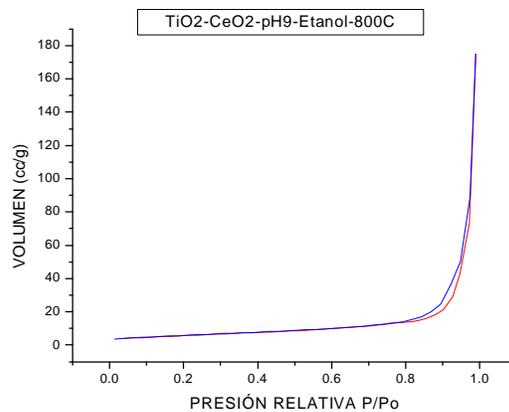
**Figura 3.35.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



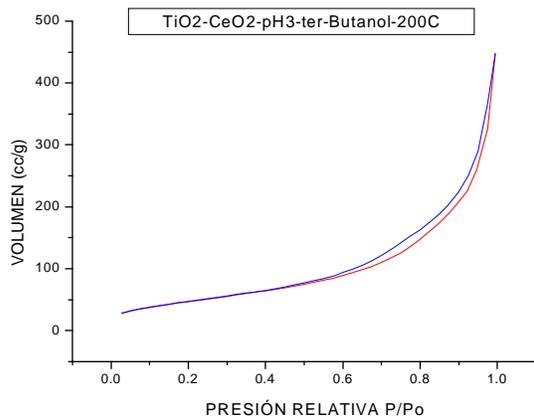
**Figura 3.36.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.



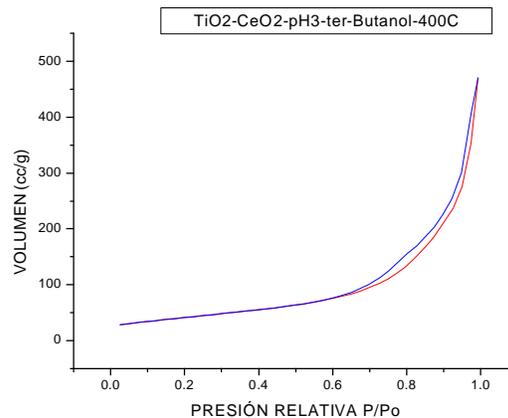
**Figura 3.37.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.



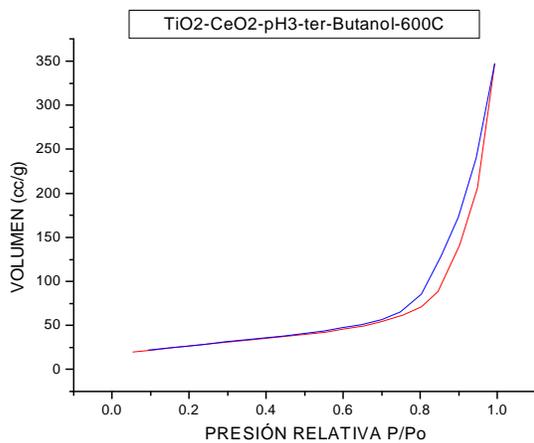
**Figura 3.38.** Isotermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.



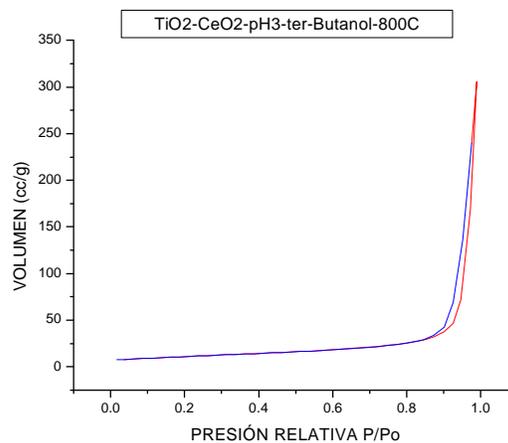
**Figura 3.39.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



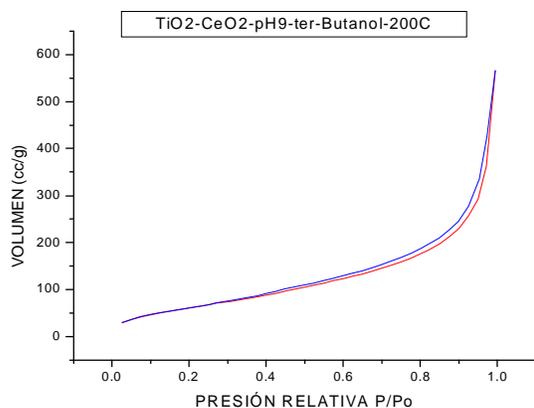
**Figura 3.40.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.



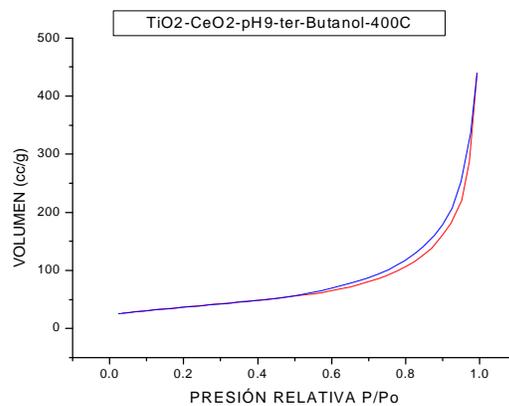
**Figura 3.41.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.



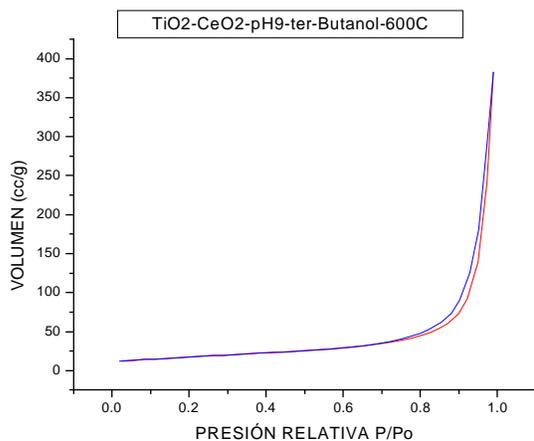
**Figura 3.42.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.



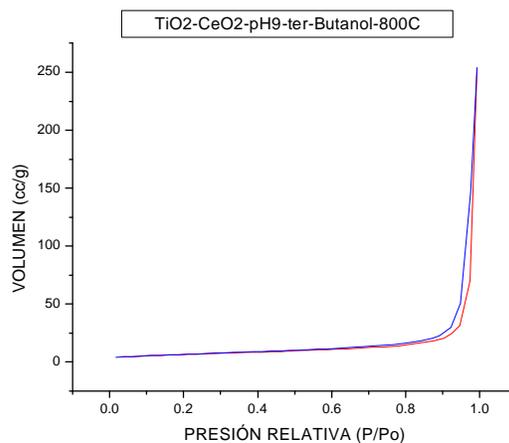
**Figura 3.43.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.44.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  calcinación.



**Figura 3.45.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  calcinación.



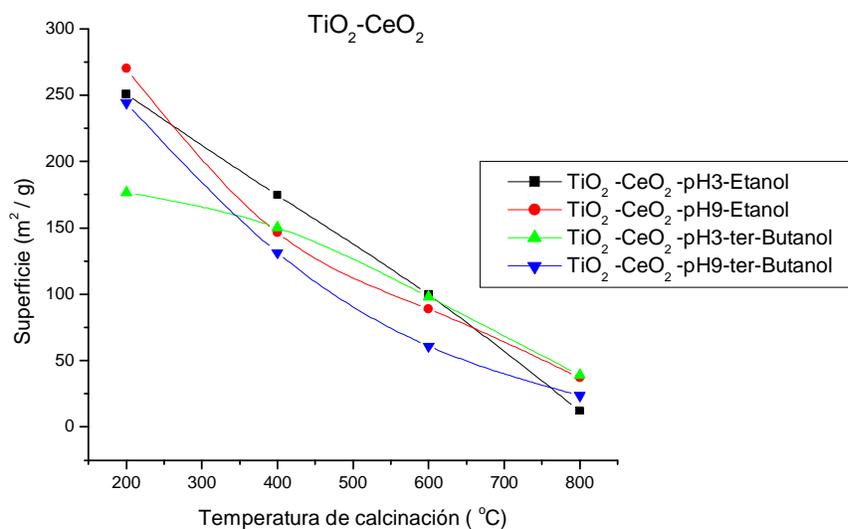
**Figura 3.46.** Isothermas de adsorción y desorción para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  calcinación.

## TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

A continuación se muestran los resultados cuantitativos del análisis por el método BET

Catalizador 90% TiO <sub>2</sub> - 10% CeO <sub>2</sub>	Diám.de Poro (Å)	Vol.de Poro (cc/g)	Área (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	35.40	0.3063	250.72
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	54.23	0.3220	174.59
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	90.87	0.2865	99.54
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	19.92	0.1480	12.06
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	33.47	0.5078	269.96
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	44.46	0.5641	146.40
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	74.02	0.4789	88.84
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	21.71	0.2717	37.14
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	63.58	0.7112	176.53
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	81.85	0.7366	150.09
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	126.20	0.5431	98.09
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	22.00	0.4760	39.13
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	33.18	0.9288	244.24
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	50.21	0.6835	131.40
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	21.88	0.5945	60.91
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	26.74	0.3939	23.59

**Tabla 3.8.** Resultados de la caracterización por el método BET para los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-eO<sub>2</sub>

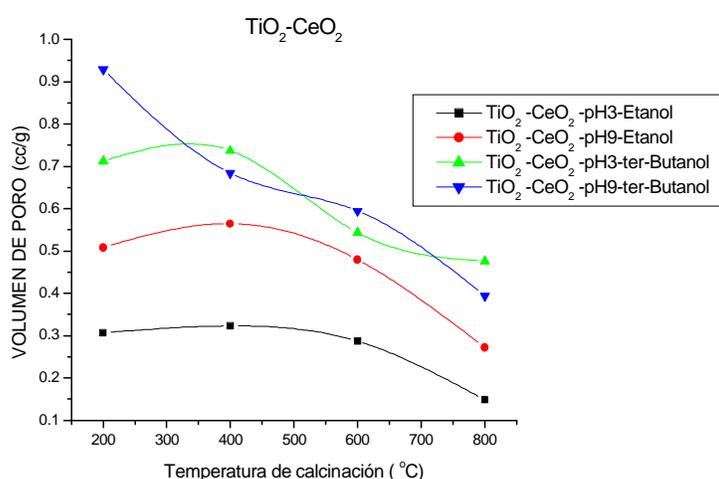


**Figura 3.47.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la superficie de los diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

De la tabla 3.8 y la figura 3.47 se observa que la influencia de los solventes y los catalizadores de gelación sobre el valor del área específica es mínima.

La temperatura de calcinación es inversamente proporcional al área específica de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

Comparando las figuras 3.17 y 3.47 se observa que en los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  el valor del área específica cae más rápido con el aumento de la temperatura de calcinación que los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ . Esto se debe a la estabilidad térmica que el cerio le da al  $\text{TiO}_2$ .



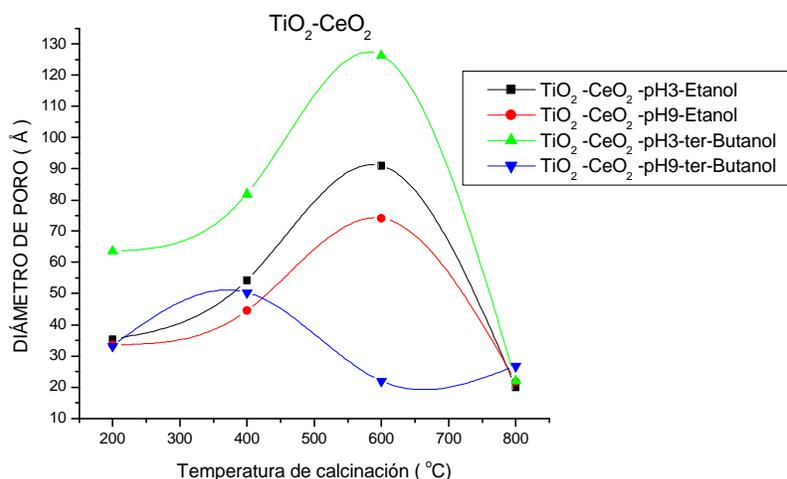
**Figura 3.48.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre el volumen de poro de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

En la tabla 3.8 y la figura 3.48 se hace notar la influencia del ter-butanol (que es un alcohol más ramificado que el etanol) cuando se utiliza como solvente en la preparación de los catalizadores.

El ter-butanol genera un volumen de poro mayor en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  al igual que en los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  (ver figura 3.18).

Comparando las tablas 3.1 y 3.8 se observa que los volúmenes de poro en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  son grandes comparados con los catalizadores  $\text{TiO}_2$  debido a que el cerio retarda el proceso de sinterizado.

Los átomos de cerio superan en más del 33% el tamaño de los átomos de titanio. Cuando se preparan los óxidos mixtos por sol-gel, algunos átomos de cerio se podrían incorporar a la red del óxido de titanio durante la condensación cambiando las propiedades texturales del material final.



**Figura 3.49.** Influencia de la temperatura de calcinación sobre el diámetro de poro de los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Comparando la figura 3.19 con la 3.49 se observa que en el caso de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  los diámetros de poro alcanzan un máximo (para la mayoría de ellos) cuando los catalizadores se calcinan a  $400^\circ\text{C}$  y posteriormente debido al proceso de sinterizado disminuyen su diámetro a los  $600^\circ\text{C}$ . No sucede lo mismo en el caso de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  en los cuales el diámetro de poro sigue aumentando hasta los  $600^\circ\text{C}$  para después disminuir a los  $800^\circ\text{C}$  por que se obtiene un mayor diámetro de poro a  $600^\circ\text{C}$  en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  que en los de  $\text{TiO}_2$  y este hecho se atribuye nuevamente a la estabilidad térmica que el cerio le da al  $\text{TiO}_2$ .

### III.2.1.2 Dimensión Fractal

Catalizador 90% TiO <sub>2</sub> - 10% CeO <sub>2</sub>	Dimensión Fractal
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	2.7340
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	2.6050
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	2.4860
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	2.3850
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	2.9560
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	2.8760
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	2.7570
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	2.3920
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	2.8520
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	2.7810
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	2.6640
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	2.4210
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	2.8290
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	2.7120
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	2.4990
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	2.3500

Tabla 3.9. Dimensión fractal para los diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

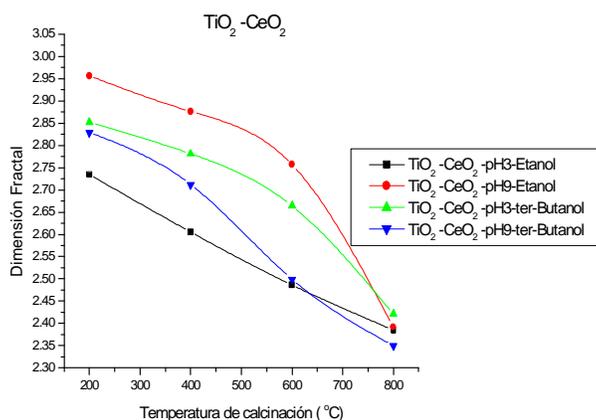


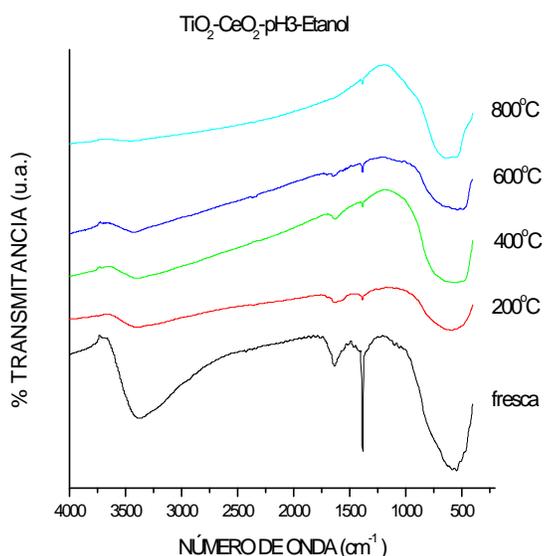
Figura 3.50. Influencia de la temperatura de calcinación sobre la dimensión fractal de los diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Comparando las tablas 3.2 ( $d_f$  para  $\text{TiO}_2$ ) y 3.9, y las figuras 3.20 ( $d_f$  para  $\text{TiO}_2$ ) y 3.50, se puede ver que la presencia del cerio en el  $\text{TiO}_2$  no modifica el valor de la dimensión fractal de forma significativa ( $\pm 0.1$  en promedio).

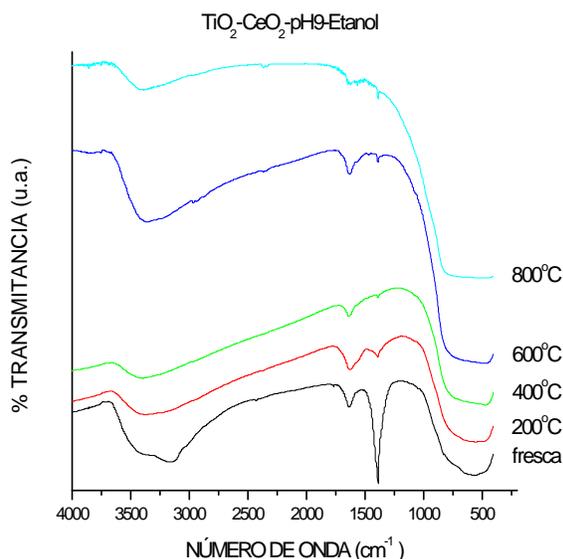
### III.2.1.3 Espectrofotometría Infrarroja

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

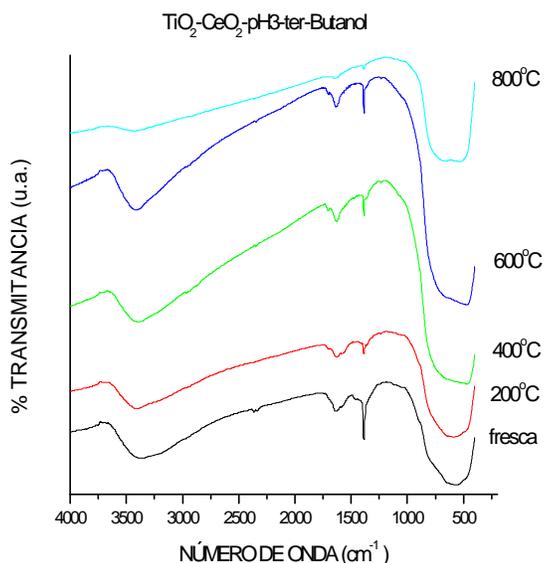
En las figuras 3.51-3.54 se presentan los efectos térmicos en los espectros infrarrojos para las cuatro condiciones de síntesis del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ .



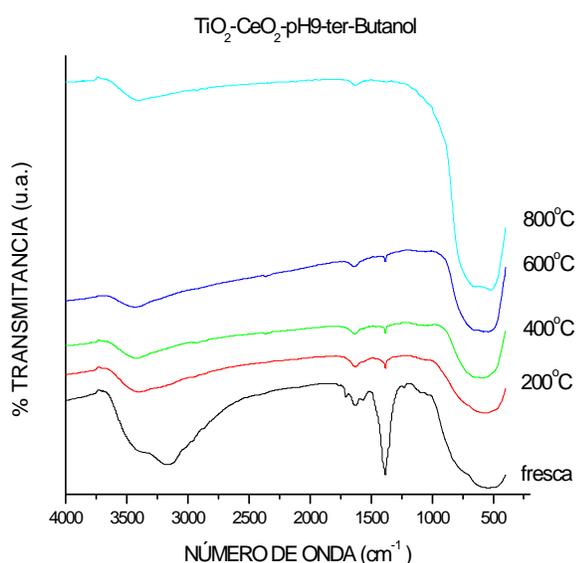
**Figura 3.51.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.52.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.53.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.54.** Espectros de FTIR para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.

Para todos los espectros se observa una banda ancha situada alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo unidos al átomo de titanio y los OH del agua y etanol que están fisisorbidos en los poros de la titania-ceria fresca. Cuando los catalizadores son gelados a pH3 se nota una disminución de esta banda de alta energía, sin embargo en los catalizadores obtenidos a pH9 la velocidad de deshidroxilación es mucho menor. Por lo tanto el sólido final estará más hidroxilado que los  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$ . Para los fines a los que estarán destinados estos sólidos, la presencia de grupos hidroxilo estables arriba de  $1000^\circ\text{C}$ , es de suma importancia, ya que generan una inestabilidad eléctrica en material que origina la creación de vacancias y estabilización de electrones libres.

A  $1630\text{ cm}^{-1}$  una banda característica de la vibración de flexión de los grupos OH del agua se ve. Dicha banda disminuye su intensidad con el tratamiento térmico hasta desaparecer en las muestras de pH 3, mientras que en las de pH 9 se sigue observando un pequeño pico arriba de  $800^\circ\text{C}$ . Esto nos hace suponer que la muestra se ha deshidratado a los  $200^\circ\text{C}$ , y los otros grupos OH son fuertemente enlazados en la red del material sol-gel, manteniéndolos estables a altas temperaturas.

La banda situada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los grupos  $\equiv\text{Ti-OEt}$  residuales<sup>77</sup> y es asignada a una vibración de flexión asimétrica tipo tijera. Esta es menos intensa en los catalizadores preparados en medio ácido, porque la velocidad de hidrólisis es mayor. Estos residuos se desorben a  $280^\circ\text{C}$  (DTA-TGA). Se ha determinado con anterioridad<sup>78</sup>, que el ambiente ácido favorece la primera etapa de la reacción. La región de menor energía de los espectros ( $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra indefinida, ya que la titania es un material que enmascara todas las bandas que definen la estructura en esta región, debido a que existe una vibración fonónica.

### III.2.1.4 Difracción de Rayos X

A continuación se muestran los resultados del análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Las fases cristalinas fueron cualificadas mediante el traslape de los difractogramas experimentales (los resultados del equipo de rayos X) y los patrones de difracción teóricos (generados a partir de datos cristalográficos) para las fases brokita, anatasa, rutilo y cerianita (ver apéndice C).

Catalizador <b>90% <math>\text{TiO}_2</math> - 10% <math>\text{CeO}_2</math></b>	Fases presentes			
	<b>Brookita</b>	<b><math>\text{TiO}_2</math> Anatasa</b>	<b>Rutilo</b>	<b><math>\text{CeO}_2</math> Cerianita</b>
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-fresca}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-200}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-400}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-600}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-800}^\circ\text{C}$		*	*	*
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-fresca}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-200}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-400}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-600}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-800}^\circ\text{C}$		*	*	*
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-fresca}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-200}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-400}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-600}^\circ\text{C}$		*		
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-800}^\circ\text{C}$		*		*
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-fresca}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-200}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-400}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-600}^\circ\text{C}$		*		*
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-800}^\circ\text{C}$		*	*	*

**Tabla 3.10.** Fases presentes en los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (tabla 3.10) se observa la formación de la fase anatasa a cualquier temperatura (después de  $70^\circ\text{C}$ ) y condición de síntesis. En síntesis tradicionales, se logra cristalizar a la titania entre  $300$  y  $400^\circ\text{C}$ , siendo muy

difícil el control de las fases. Sin embargo en estos sólidos sol-gel, se puede controlar la temperatura de cristalización y la fase cambiando los parámetros de síntesis en el material puro  $\text{TiO}_2$  (tabla 3.3).

La fase cerianita tiene una tendencia preferente en condiciones básicas de síntesis para su formación desde los sólidos frescos.

El hecho de que se forme el óxido de cerio después de los  $600^\circ\text{C}$  en los catalizadores preparados a pH3 es un indicio de que el cerio se encuentra muy disperso y/o intersticialmente dentro del material hasta que las condiciones térmicas le permitan presentarse como óxido.

### III.2.1.5 Método de Rietveld

A continuación se muestran los resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas presentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ . Los difractogramas refinados se pueden ver en el apéndice D.

Catalizador <b>90% <math>\text{TiO}_2</math> - 10% <math>\text{CeO}_2</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2</math> - <math>\text{CeO}_2</math></b>			<b>RWP</b>
	<b>Anatasa % peso</b>	<b>Rutilo % peso</b>	<b>Cerianita % peso</b>	
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-fresca}$	100.00	0.00	0.00	23.56
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-200}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	25.49
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-400}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	20.34
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-600}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	19.52
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol-800}^\circ\text{C}$	56.43	37.54	6.03	15.19
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-fresca}$	94.83	0.00	5.17	21.79
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-200}^\circ\text{C}$	99.99	0.00	0.01	19.56
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-400}^\circ\text{C}$	99.71	0.00	0.29	18.46
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-600}^\circ\text{C}$	97.58	0.00	2.42	16.28
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol-800}^\circ\text{C}$	93.66	1.17	5.18	12.33
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-fresca}$	100.00	0.00	0.00	33.91
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-200}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	30.54
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-400}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	24.86
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-600}^\circ\text{C}$	100.00	0.00	0.00	21.82
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol-800}^\circ\text{C}$	74.34	0.00	25.66	26.89
<hr/>				
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-fresca}$	42.48	0.00	57.62	28.13
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-200}^\circ\text{C}$	74.35	0.00	25.65	26.48
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-400}^\circ\text{C}$	87.08	0.00	12.92	18.92
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-600}^\circ\text{C}$	88.78	0.00	11.22	14.44
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Buanol-800}^\circ\text{C}$	70.66	0.00	11.47	12.67

**Tabla 3.11.** Porcentaje en peso de las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

Al tratar térmicamente por arriba de  $600^\circ\text{C}$ , los catalizadores que se prepararon usando etanol como solvente, parte de la fase anatasa se transforma a rutilo.

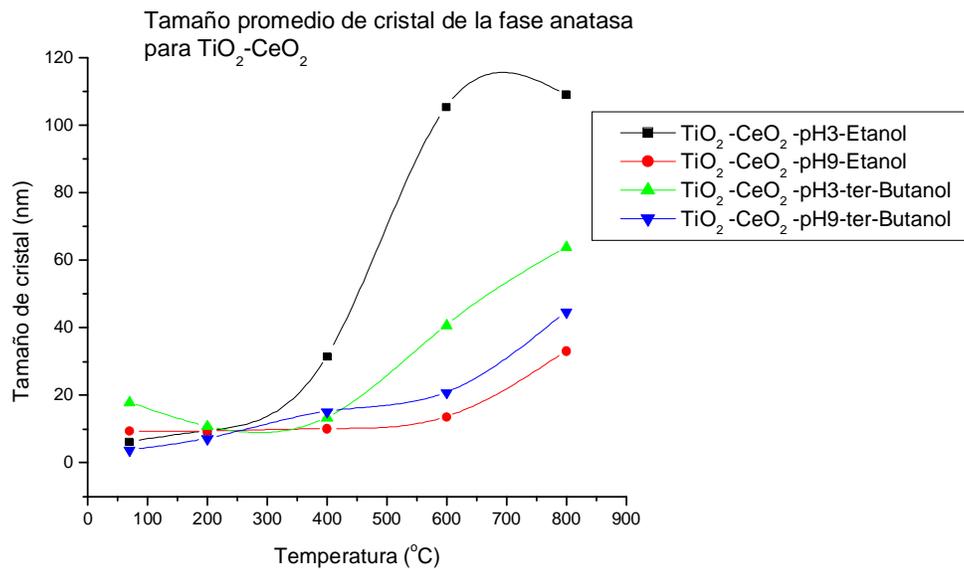
En la tabla 3.4 (% en peso de fase para  $\text{TiO}_2$ ) se observa que la fase cristalina anatasa cambia en más del 90% de su peso hacia rutilo por arriba de los  $600^\circ\text{C}$ .

Por el contrario en la tabla 3.11 se observa que la fase cristalina anatasa es estable hasta 800°C en catalizadores que fueron preparados usando como solvente ter-butanol. Solo el 1.17 y 31.54% en peso de la fase anatasa cambio su cristalinidad a la fase rutilo, lo cual hace evidente el efecto del cerio en la estabilización de los cristales.

También se ve que el aumento en la temperatura de calcinación favorece de forma general el porcentaje en peso de la fase cristalina cerianita para la mayoría de los catalizadores.

<b>ANATASA</b>					
Catalizador <b>90% TiO<sub>2</sub> - 10% CeO<sub>2</sub></b>	Tamaño promedio de cristal (nm)	Parámetros de celda			Densidad (g / cm <sup>3</sup> )
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca	6.1	3.83329	3.83329	9.60895	3.757
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C	9.4	3.99969	3.99969	9.98177	3.327
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C	31.4	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C	105.3	3.73364	3.73364	9.35866	4.066
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	108.9	3.77793	3.77793	9.49901	3.913
<hr/>					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca	9.4	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	9.3	3.81351	3.81351	9.51389	3.834
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	10.0	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	13.5	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	33.0	3.78759	3.78759	9.51390	3.887
<hr/>					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca	17.8	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C	10.7	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C	13.3	3.58233	3.58233	8.92844	4.630
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C	40.7	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	63.8	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
<hr/>					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca	3.7	3.78520	3.78520	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	7.1	3.78220	3.78220	9.51390	3.892
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	15.1	3.83290	3.83290	9.59612	3.763
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	20.8	3.82680	3.82680	9.62136	3.765
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	44.7	3.69191	3.69191	9.27050	4.198

**Tabla 3.12.** Tamaño promedio de cristal y parámetros de celda refinados para la fase anatasa presente en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>



**Figura 3.55.** Influencia de la temperatura de calcinación en el tamaño promedio de cristal de la fase anatasa para cada catalizador de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

En los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  el tamaño promedio de cristal de la fase anatasa se ve favorecido cuando se usa un catalizador de gelación ácido ( $\text{HNO}_3$ ), y en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  se hace nuevamente evidente el mismo efecto pero con tamaños de cristal más grandes lo que sugiere que el cerio participa en la orientación de los cristales.

Catalizador <b>90% TiO<sub>2</sub> - 10% CeO<sub>2</sub></b>	<b>RUTILO</b>				
	Tamaño promedio de cristal (nm)	Parámetros de celda			Densidad (g / cm <sup>3</sup> )
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	359.3	4.58243	4.58243	2.95330	4.277
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	37.1	4.59330	4.59330	2.95920	4.248
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	114.3	4.47994	4.47994	2.88678	4.578

**Tabla 3.13.** Tamaño promedio de cristal y parámetros de celda refinados para la fase rutilo presente en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

En la tabla 3.13 se observa que el tamaño promedio de cristal de la fase rutilo es más pequeño en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> comparado con los catalizadores TiO<sub>2</sub> (tabla 3.6).

<b>CERIANITA</b>					
Catalizador <b>90% TiO<sub>2</sub> - 10% CeO<sub>2</sub></b>	Tamaño promedio	Parámetros de celda			Densidad (g / cm <sup>3</sup> )
	de cristal (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-Etanol-800°C	20.6	5.39738	5.39738	5.39738	7.267
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-fresca	1.8	5.41602	5.41602	5.41602	7.192
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-200°C	1.1	5.45964	5.45964	5.45964	7.021
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	40.0	5.41130	5.41130	5.41130	7.211
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	3.2	5.41130	5.41130	5.41130	7.211
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-800°C	10.0	5.41033	5.41033	5.41033	7.214
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-fresca					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-200°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-400°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-600°C					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH3-ter-Butanol-800°C	6.9	5.41130	5.41130	5.41130	7.211
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-fresca	6.6	5.41130	5.41130	5.41130	7.211
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-200°C	5.7	5.41130	5.41130	5.41130	7.211
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	5.9	5.42561	5.42561	5.42561	7.154
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	7.6	5.48011	5.48011	5.48011	6.942
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-800°C	23.1	5.27199	5.27199	5.27199	7.797

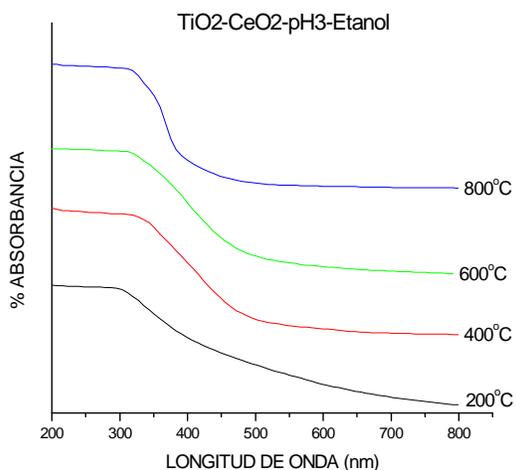
**Tabla 3.14.** Tamaño promedio de cristal y parámetros de celda refinados para la fase cerianita presente en los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Si se comparan las tablas 3.12 y 3.13 con la 3.14, en general el tamaño promedio de cristal de la cerianita es menor comparado con el tamaño del rutilo y de la anatasa.

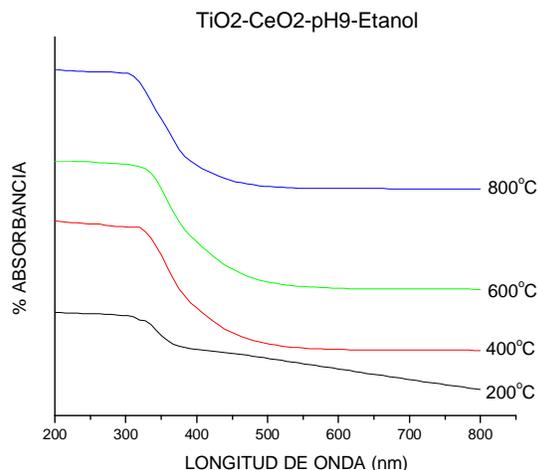
En el caso las fases cristalinas anatasa y rutilo sus tamaños promedio de cristal tienen una relación directa con sus porcentajes en peso dentro de cada catalizador de TiO<sub>2</sub> (Tablas 3.5, 3.6, 3.12 y 3.13)

### III.2.1.6 Espectrofotometría UV-Vis (Reflectancia Difusa)

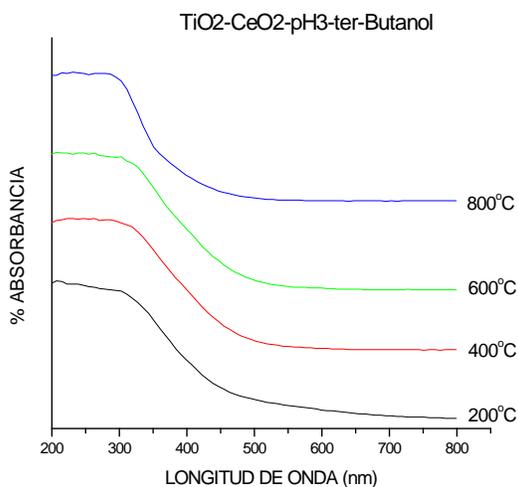
En las figuras 3.56-3.59 se observan los espectros de absorción de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  y al igual que los catalizadores  $\text{TiO}_2$  muestran un comportamiento característico de los compuestos con propiedades semiconductoras, el cual consiste en un ascenso en el borde de absorción a medida que aumenta la luz incidente.



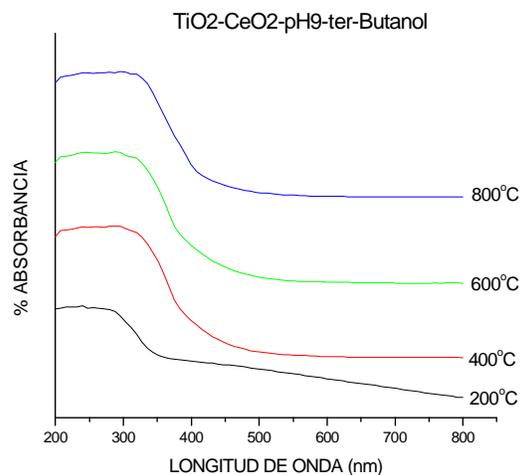
**Figura 3.56.** Espectros UV-Vis para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-Etanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.57.** Espectros UV-Vis para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-Etanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura 3.58.** Espectros UV-Vis para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3-ter-Butanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.

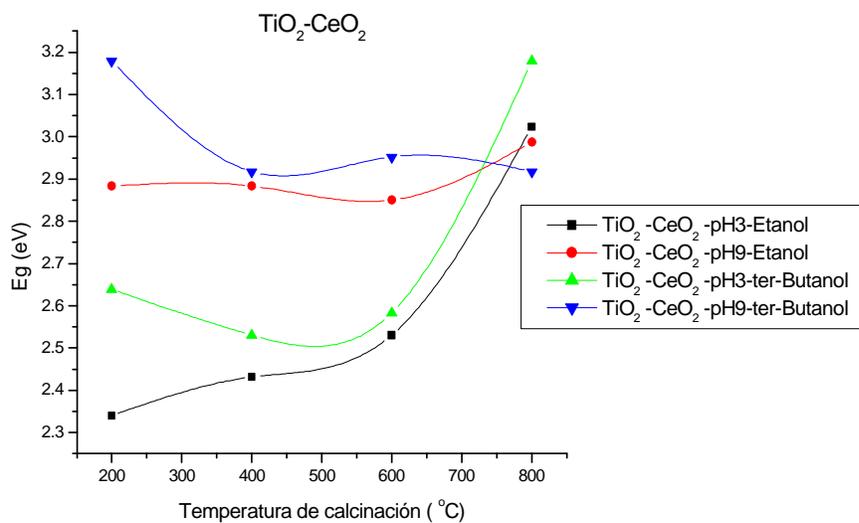


**Figura 3.59.** Espectros UV-Vis para el material  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9-ter-Butanol}$  a diferentes temperaturas de calcinación.

La siguiente tabla reporta los resultados de  $E_g$  obtenidos de los espectros UV antes mencionados.

Catalizador 90% $TiO_2$ - 10% $CeO_2$	$E_g$ (eV)
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-Etanol-200°C	2.340
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-Etanol-400°C	2.431
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-Etanol-600°C	2.530
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-Etanol-800°C	3.024
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-Etanol-200°C	2.883
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-Etanol-400°C	2.883
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-Etanol-600°C	2.850
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-Etanol-800°C	2.987
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-ter-Butanol-200°C	2.638
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-ter-Butanol-400°C	2.530
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-ter-Butanol-600°C	2.583
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH3-ter-Butanol-800°C	3.179
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-ter-Buanol-200°C	3.179
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-ter-Buanol-400°C	2.917
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-ter-Buanol-600°C	2.952
$TiO_2$ - $CeO_2$ -pH9-ter-Buanol-800°C	2.917

**Tabla 3.15.** Energía de banda prohibida para los diferentes catalizadores de  $TiO_2$ - $CeO_2$



**Figura 3.60.** Energía de banda prohibida en función de la temperatura de calcinación para los diferentes catalizadores de  $TiO_2$ - $CeO_2$

Para el catalizador  $\text{TiO}_2$  (figura 3.30) los valores de  $E_g$  crecen y después decrecen al aumentar la temperatura de calcinación. Cuando las muestras se tratan a 400 y 600°C los valores de  $E_g$  ( $\cong 3.13$  eV) son muy similares entre sí para la mayoría de los catalizadores.

En el caso de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  (figura 3.60) se tiene el mismo comportamiento excepto que sucede por parejas. Una pareja ( $E_g \cong 3.0$  eV) está formada por los sólidos preparados con un catalizador de gelación básico y la otra ( $E_g \cong 2.4$  eV) por los sólidos preparados con un catalizador de gelación ácido.

Aunque no es una generalidad, si se piensa desde el punto de vista de las estructuras cristalinas, el cerio antes de pasar a ser un óxido actúa como impureza, bajando la energía de banda prohibida del óxido de titanio (ver figura 3.60 y tabla 3.10).

### III.3 Actividad catalítica (reacción de isopropanol)

En la tabla 3.16, se muestran los resultados obtenidos de la actividad catalítica de los catalizadores TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sintetizados a pH9, y calcinados a 400 y 600°C

Catalizador	Selectividad a propeno %	Selectividad DIPE %	Velocidad (mol/g. Cat. s) 10 <sup>7</sup>	Velocidad (mol/m <sup>2</sup> s) 10 <sup>9</sup>	Constante de autodesactivación (Kd), 10 <sup>3</sup>
<b>90% TiO<sub>2</sub> y 10% CeO<sub>2</sub></b>					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	98.72	1.28	9.86	6.73	1.10
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	97.97	2.03	5.46	6.14	8.40
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	99.14	0.86	22.60	<b>17.20</b>	<b>1.00</b>
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	99.05	0.95	13.70	<b>22.49</b>	<b>2.20</b>
<b>100% TiO<sub>2</sub></b>					
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	98.21	1.79	7.41	8.32	1.40
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	97.59	2.41	3.61	<b>45.69</b>	<b>2.40</b>
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	97.65	2.35	6.94	3.87	2.70
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	97.50	2.50	2.19	3.44	0.60

**Tabla 3.16.** Comparativo en la actividad catalítica de catalizadores seleccionados

De la tabla 3.16 se puede concluir lo siguiente:

1. Los catalizadores más activos por metro cuadrado en orden de importancia son: TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-600°C, TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-600°C y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-400°C
2. Los productos de la reacción de isopropanol muestran que los catalizadores presentan sitios ácidos.
3. Alta selectividad a propeno y baja selectividad a DIPE
4. Los catalizadores más activos por metro cuadrado se desactivan en el mismo orden del punto número 1

A. Vázquez et al.<sup>79</sup> reportó que el cerio soportado en alúmina en concentraciones moderadas produce sitios ácidos Brönsted y J. R. Sohn et al.<sup>80</sup>

estudio las propiedades ácido-base del óxido de titanio y del óxido de silicio. Sus resultados muestran que el óxido de titanio puro es ácido y el óxido de silicio es neutro, pero al soportar el 27% en peso del óxido de silicio sobre el óxido de titanio, la acidez del óxido de titanio aumenta en un 271% su valor inicial.

En el caso de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  el óxido de cerio tiene un efecto ligeramente contrario al silicio.

Los sitios ácidos Brønsted se hacen evidentes en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  por la formación de propeno y de éter isopropílico. Las diferencias de selectividad entre ellos se deben a que se lleva a cabo más rápido el doble enlace después de la deshidratación en comparación con la rapidez con la que las moléculas se adsorben de forma favorable para formar éter isopropil.

### III.4 Fotocatálisis (degradación del fenol)

El fenol se usa en la fabricación de resinas, plásticos, insecticidas, explosivos, tintes y detergentes, y como materia prima en la producción de algunos medicamentos, como la aspirina.

En la figura 3.61 se muestra el proceso de fotodegradación catalítica del fenol usando catalizadores seleccionados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$

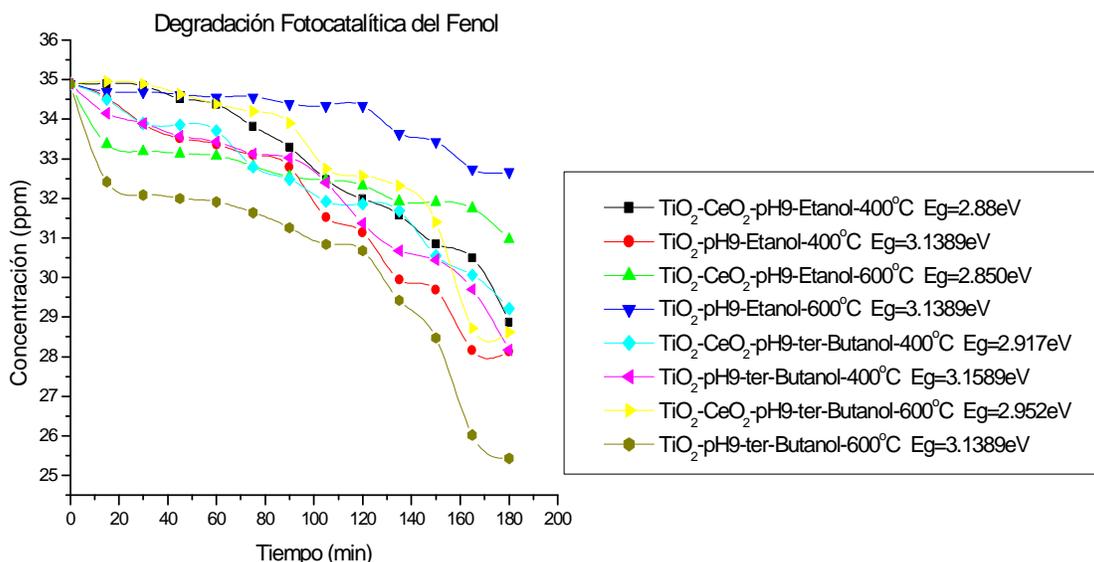


Figura 3.61. Degradación fotocatalítica del fenol

En la figura 3.61 se observa que los catalizadores preparados a pH9 y usando ter-butanol como solvente tienen mejor actividad fotodegradativa.

La influencia más importante bajo las condiciones experimentales de fotodegradación (sección II.5) sobre la velocidad de reacción, es la textura de los catalizadores por las siguientes razones:

1. Dos parejas de catalizadores tienen diferentes velocidades de reacción y la misma energía de banda prohibida, esto implica, que la energía de banda prohibida no controla la velocidad de fotodegradación.
2. El tamaño promedio de cristal de la fase anatasa no controla la fotodegradación según la figura 3.61 y la tabla 3.17

Nanping et al.<sup>81</sup> estudio los efectos de tamaño de cristal de la anatasa en la degradación fotocatalítica de azul de metileno y reporta que la fotodegradación es más eficiente conforme el tamaño de cristal es más pequeño.

Las propiedades texturales que ubican a los catalizadores TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-600°C, TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-400°C, TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-400°C y TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Buanol-600°C en primer, segundo, tercer y cuarto lugar de acuerdo a su actividad fotocatalítica son: mayor diámetro de poro y menor dimensión fractal.

Los resultados de la figura 3.61 y de la tabla 3.17 muestran que de poco sirve tener un área específica grande si el diámetro interno de los poros que la contienen es pequeño, y poco sirve tener un área específica grande, con un diámetro de poro grande si su grado caótico la hace poco compatible con la estereoquímica de la moécula de interes.

Catalizador	Area Específica (m <sup>2</sup> / g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cc/g)	Dimensión Fractal Df	Anatasa Tamaño de cristal (nm)
<b>90% TiO<sub>2</sub> y 10% CeO<sub>2</sub></b>					
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	146.40	44.46	0.5641	2.876	10.0
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	88.84	74.02	0.4789	2.757	13.5
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	131.40	<b>50.21</b>	0.6835	<b>2.917</b>	15.1
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	60.91	21.88	0.5945	2.952	20.8
<b>100% TiO<sub>2</sub></b>					
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-400°C	89.07	33.83	0.1287	2.759	19.9
TiO <sub>2</sub> -pH9-Etanol-600°C	7.90	21.15	0.0927	2.422	55.2
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-400°C	179.20	33.92	0.2781	2.734	17.7
TiO <sub>2</sub> -pH9-ter-Buanol-600°C	63.61	<b>38.00</b>	0.1599	<b>2.631</b>	21.3

**Tabla 3.17.** Comparativo de propiedades texturales y estructurales de TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>

Cuando una solución que contiene partículas suspendidas de un semiconductor de tipo *n* (sección 1.2) es iluminada apropiadamente con radiación, de energía más grande que la energía de banda prohibida del semiconductor, los

electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hasta la banda de conducción y generar pares electrón-hueco dentro del semiconductor. Estos portadores de carga pueden emigrar a la superficie del sólido donde son capaces de reaccionar con las especies en solución con adecuado potencial redox. La superficie se convierte así en una parte altamente oxidante que puede iniciar la oxidación de contaminantes orgánicos en la interfase sólido-líquido en aguas por conversión de oxígeno disuelto, agua o iones hidroxilo a radicales hidroxilo u otros. Los huecos (carga positiva) pueden directamente oxidar compuestos orgánicos o generar fuertes oxidantes tales como los radicales hidroxilo, los cuales pueden oxidar compuestos orgánicos, pero cuando la velocidad con la que se genera el par electrón-hueco es más rápida en comparación a la velocidad y tiempo de contacto entre las moléculas y el semiconductor, los objetivos no se cumplen.

La velocidad de contacto entre las moléculas y el catalizador puede ser afectada por una geometría fractal en el sólido demasiado caótica tal que pueda entorpecer la trayectoria de las moléculas hacia un contacto adecuado con el sólido.

### Cinética de Fotoactividad

A estas reacciones fotocatalizadas no se puede dar seguimiento cinético en conformidad al modelo Langmuir-Hinshelwood (sección 11.5), debido a que las curvas de la figura 3.61 no siguen el comportamiento cinético (comparar con la figura 3.62) que se requiere para aplicar el dicho modelo (ver figura 3.63).

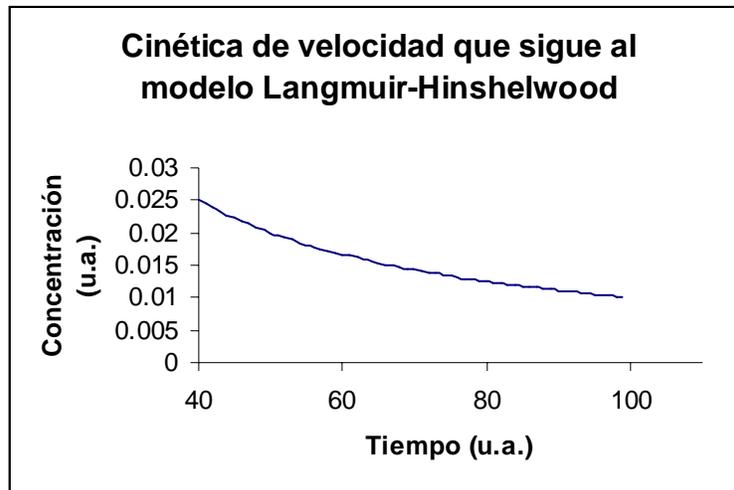


Figura 3.62. Curva de degradación fotocatalítica de una reacción que sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood

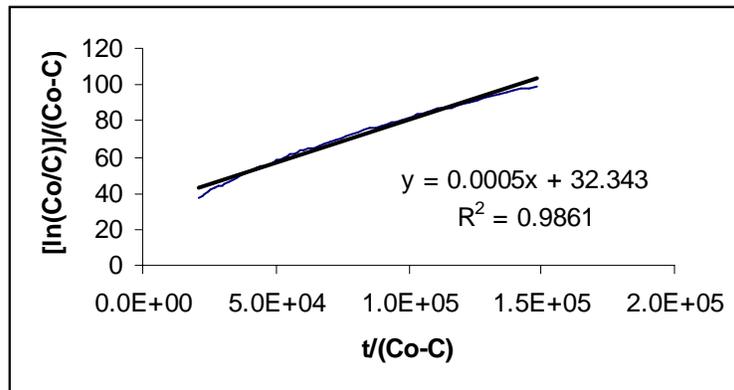


Figura 3.63. Aplicación del modelo Langmuir-Hinshelwood a la curva de la figura 3.62

## **CONCLUSIONES**

Por el proceso sol-gel fueron preparados materiales óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , variando las condiciones de síntesis (pH y solvente), para ver el efecto sobre la textura, la estructura y las propiedades fotocatalíticas.

Cuando el sistema es sintetizado o gelado a pH 3, se obtienen geles amorfos con una formación incipiente de anatasa, que se mantiene constante hasta que se transforma a rutilo a  $800^\circ\text{C}$ . El tamaño de cristalito es mucho menor que cuando la gelación se lleva a cabo a pH9. Se inhibe la formación de brookita, la cual se puede ver en muy bajas cantidades en otros sistemas de titania sol-gel. En las muestras  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH9}$  la ceranita ( $\text{CeO}_2$ ) se segrega en la superficie y aumenta su tamaño de cristalita, lo que hace posible que se vean picos en los difractogramas de rayos X. Mientras que en las otras muestras no, ya que la ceranita está ocluida y formando partículas muy pequeñas (en el intervalo de las nano) no detectadas por el equipo.

Por espectroscopia infrarroja se puede apreciar que en los sólidos gelados a pH básico existe una menor hidroxilación que los obtenidos a pH ácido, esto es porque, tal y como lo reporta Aelion en su cinética de gelación (JACS ...) la hidrólisis se ve altamente favorecida a pH3, mientras que a pH9 lo que se favorece es la reacción de condensación.

Todos los sólidos tienen una alta área específica, la cual va disminuyendo su valor en función de la temperatura de tratamiento, debido al fenómeno de aglomeración miscelar. A  $800^\circ\text{C}$ , las áreas son muy bajas y lo que se puede observar en las isotermas, es una baja adsorción en el intervalo de los mesoporos. Es decir se han formado macroporos a  $800^\circ\text{C}$ . La dimensión fractal, disminuye por el efecto del tratamiento térmico. Una interpretación podría ser que al calentar a altas temperaturas la superficie se sinteriza disminuyendo la rugosidad de la superficie (usando el método de Neimark). Los materiales gelados en medio básico tienen una geometría fractal diferente a los de pH3, sin embargo, se

necesitan estudios más profundos para concluir en cual de los dos sistemas existe un mayor desorden textural.

Con respecto a las propiedades electrónicas, los valores de energía de banda prohibida disminuyen en las muestras  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-pH3}$ . Esto se debe a que la reacción de hidrólisis se favorece y los geles resultantes tiene una alta concentración de grupos hidroxilo, por lo tanto para compensar la carga dentro del material se generan diferentes defectos puntuales como, electrones libres, vacancias de oxígeno, etc.

El efecto del solvente es poco claro, ya que el efecto del pH es muy superior. Pero se pueden observar poros mayores cuando se usa ter-butanol. Es obvio ya que el ter-butanol es un alcohol ramificado, mientras que el etanol es lineal

## REFERENCIAS

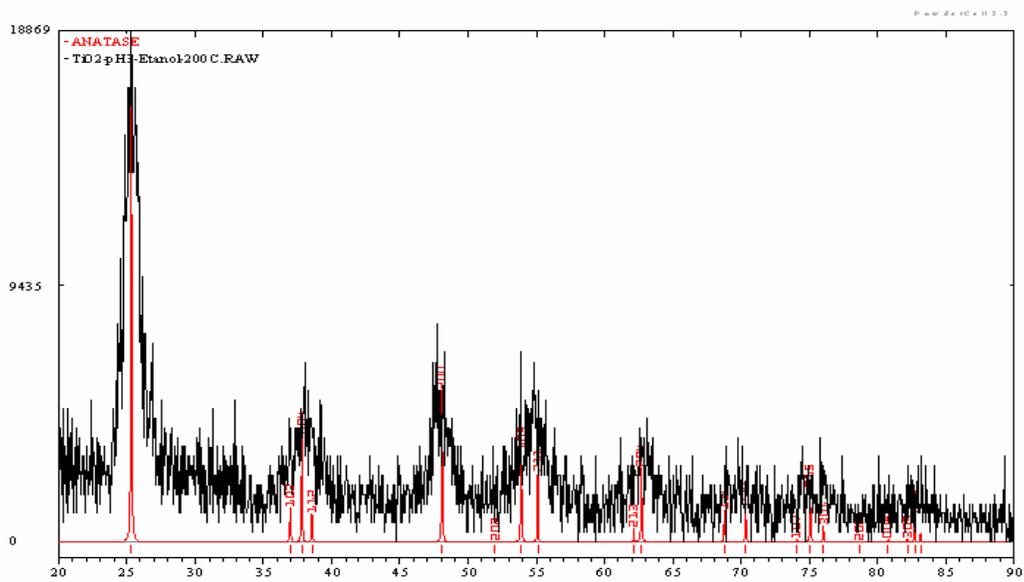
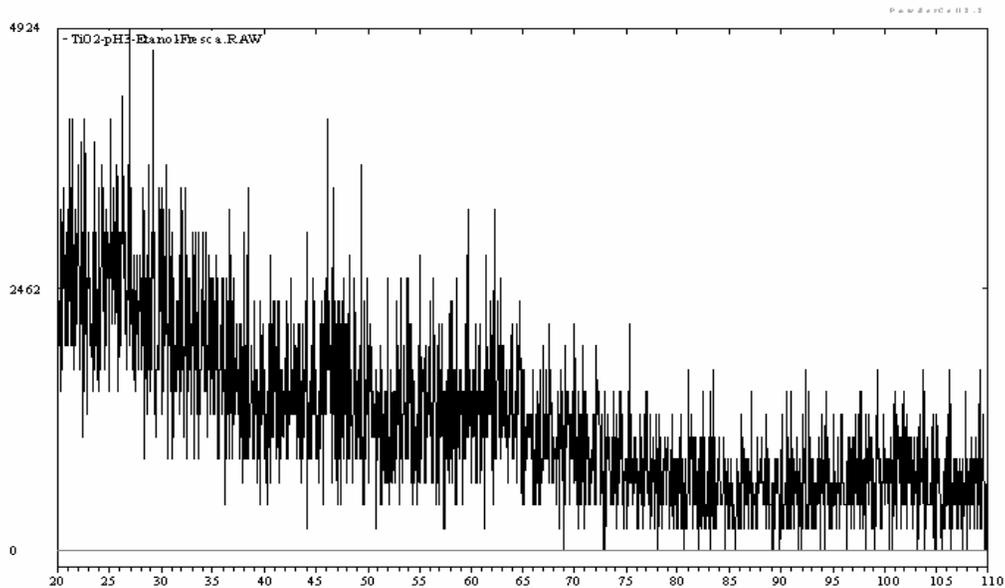
1. Nebel, B. J. **Environmental Science. The Way the World Works**. 3 Ed. Prentice Hall, U.S.A. p. 274 (1990).
2. T.M Olso, P.F. Barbier. **Wat. Res.** 28, (6) 1383 (1982).
3. C. Turchi, D. F. Ollis. **J. Catal.** 122, 1784 (1990).
4. W. Z. Tang, C. P. Huang. **Wat. Res.** 29, (2) 745 (1995).
5. Y Sun, J.J. Pignatello. **J. Agric. Food Chem.**, 40, 322 (1992).
6. C. Minero, E. Pelizzeti, P. Pichat, M. Sega, M. Vincenti. **Environ. Sci. Technol.**, 29, 2226 (1992).
7. H.O. Finklea, **Semiconductor Electrodes**, Chap. 2 y 3. Elsevier, Pub. Co. Inc. (1988).
8. Aurian-Blajeni, M. Halmann, J. Manassen, **J. Solar Energy**, 25, 165 (1980).
9. K.Hirano, A. J. Bard, **J. Electrochem. Soc**, 127, 1056 (1980).
10. J. Livage, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 73, 717 (1986).
11. Jackson, **J. D. Classical Electrodynamics**; Willy and Sons; New York, p. 424 (1975).
12. Y. Ku and C. Hsieh, **Wat. Res.**, 26 (11) 1451 (1992).
13. J. Herrmann, M. Mozzanega, P. Pichat, **J. Photochem.**, 22, 333 (1983).
14. G. Lu, A. Linser bigler and J. T. Yates Jr., **J. Phys. Chem.**, 99, 7626 (1995).
15. D. Chem., **App. Catal. B: Environmental.**, 23, 143 (1999).
16. L. H. Keith., **A. I. Ch. E. Symp. Ser.**, 77, 209 (1980).
17. M. A. Fox. , **J. Am. Chem. Soc.**, 103, 6757 (1981).
18. De Maio, D. Naglari, A ;**Chem. Eng.**, 29, 126 (1968).
19. Samsonov, G.v \*De., **The Oxide Handbook**, IFI/Plenum, N.Y. p. 23 (1982).
20. G. D. Parfitt, **Progr. In Surf. Membrane Sci.**, 11, 181-126 (1976).
21. K. A. Grant, Rev. **Modern Phys.**, 31, 646-74 (1959).
22. D. C. Cronemeyer, **Phys. Rev.**, 87, 876-86 (1952).
23. D. C. Cronemeyer, **Phys. Rev.**, 87, 876 (1952).
24. K.Vos, **J.Phys. C.**,10, 3917 (1977).
25. K.Vos and H. J. Krusemeyer, **J.Phys.C.**,10, 3893 and 3917 (1977).
26. A. Fujisshima and K. Honda, **Nature.**, 37, 238 (1972).
27. H. Krýsová, J. Jirkovský, J. Krýsa, G. Mailhot and M. Bolte, **App. Catal. B: Environmental.**, 40, 1 (2003).

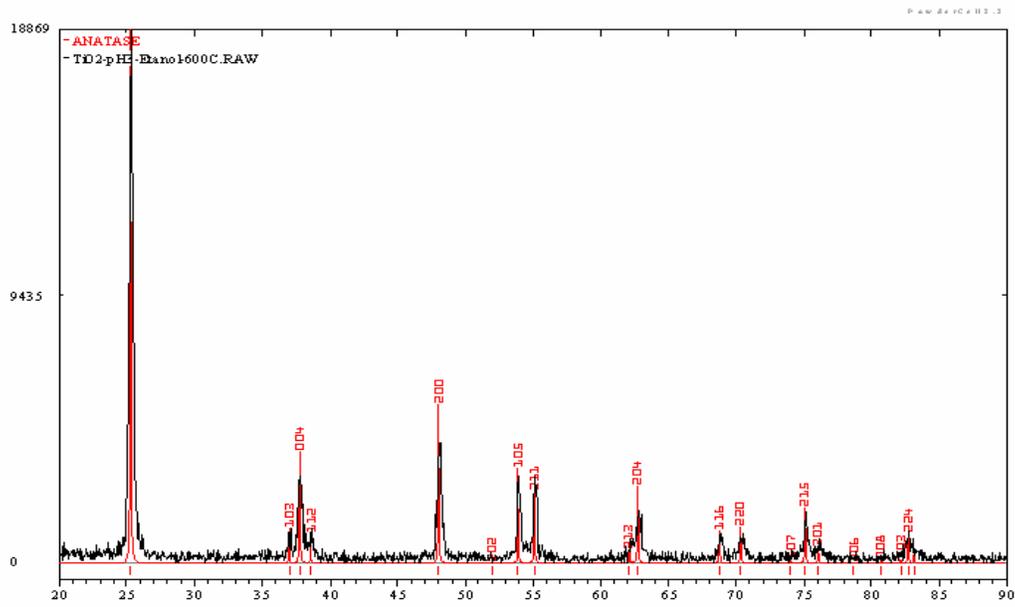
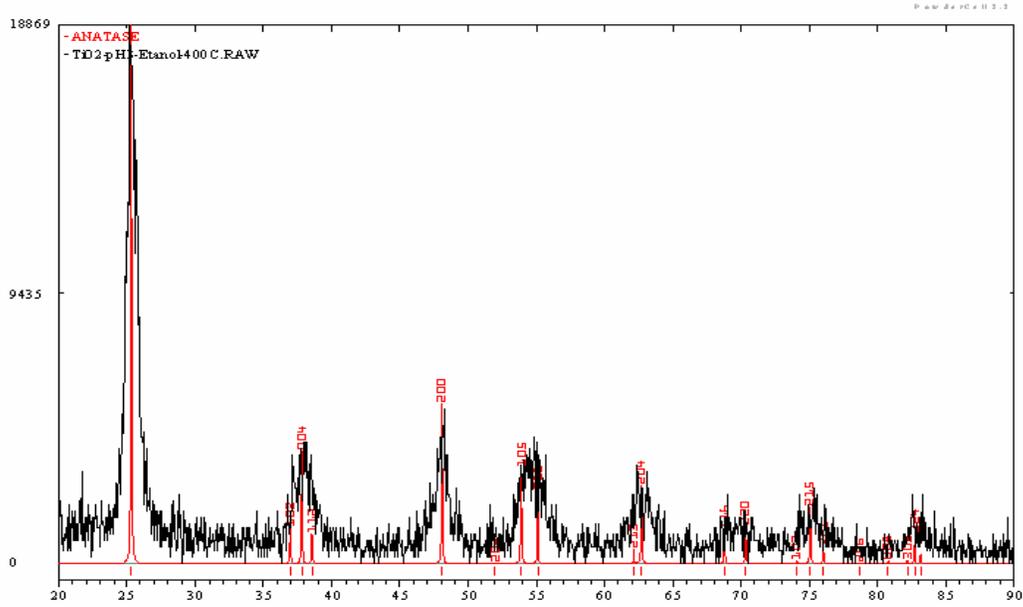
28. H. Lachheb, E. puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. M. Herrmann, **App. Catal. B: Environmental.**, 39, 75 (2002).
29. H. Einaga, S. Futamura and T. Ibusuki, **App. Catal. B: Environmental**, 38, 215 (2002).
30. I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, A. Farkas and I. Dékány, **App. Catal B: Environmental.**, 39, 247 (2002).
31. M. Schiavello, Ed. **Photocatalysis and Environment**; Kluwer Academic Publishers: Dordrench (1988).
32. D. F. Ollis and Al-Ekabi, H., Eds. **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air**; Elsevier: Amsterdam (1993).
33. F. A. Cotton y G. Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**. Ed. Limusa, México, cap.31 (1981).
34. T. Kreuzer, **J. Catal Today.**, 29, 17 (1996).
35. H. Yao, **J. Catal.**, 86, 254 (1996).
36. C. Li, **J. Catal.**, 123, 436 (1990).
37. D. D. Beck, **Chem. Phys. Lette.**, 159, 207 (1989).
38. K. R. Krause, **J. Catal.**, 134, 204 (1992).
39. M. Haneda, **Bull. Chem.Soc. Jpn.**, 66, 1279 (1993).
40. A. Dauscher, L. Hilaire, F. Le Normand, W. Müller, G. Maire and A. Vasquez, **Surf. Interface Anal.**, 16, 341 (1990).
41. A. Dauscher, P. Wehrer and L. Hilaire, **Catal. Lett.**, 14, 171 (1992).
42. P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ganga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli and M. Graziani, **J. Catal.** ,151, 168 (1995).
43. L. C. Klein, **Ann. Rev. Mater. Sci.** ;15, 227 (1985).
44. J. Wenzel, **J. Non-Cryst. Solids.**, 73, 693 (1985).
45. S. Sakka , **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 63, 1136 (1984).
46. H. Dislich, Angew, **Chem. Int. Ed. Engl.**, 10, (6) 363 (1971).
47. A. J. Bosman and H. J. Van Daal, **Advances in Physics.**, 19, 1 (1970).
48. B. E. Yoldas, **J. Mat. Sci.**,12, 1203 (1977).
49. D. P. Partiw and B. E. Yoldas, **J. Non-Cryst. Solids.**, 46, 153 (1984).
50. G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, **J. Non-Cryst. Solids.**, 29 41 (1978).
51. S.P. Mukeherjee, **J. Non-Cryst. Solids.**, 63, 35 (1984).

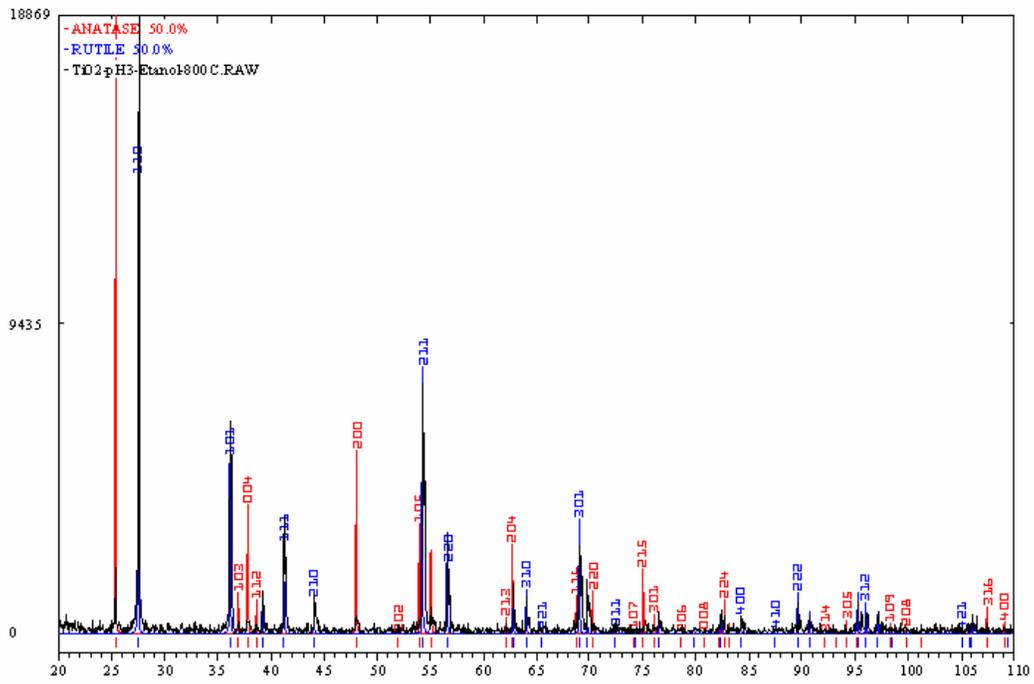
52. J. M. Smith, **Ingeniería de la Cinética Química.**, Cap. 8, Ed. C.E.C.S.A. (1995).
53. B. B. Mandelbrot, **The Fractal Geometry of Nature.**, Freeman: San Francisco (1982).
54. D. A. Skoog y D. M West, **Análisis Instrumental.**, Mc Graw-Hill, p. 222-245.
55. R. Chang, **Principios Básicos de Espectroscopia.**, Editorial AC, p. 156-171 (1977).
56. A. E.; Cordero, R. A. Toscano. **Difractometría.** S. M. C., pp. 42-77 (1998).
57. B. D. Cullity, **Elements of X-Ray Diffraction.** Addison-Wesley, Massachusetts (1978).
58. H. P. Klug,; L. E. Alexander, **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.** J. Wiley, N. York (1974).
59. R. A. Young, **IUCr Monographs on crystallography**, No.5. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (1993).
60. L. Fuentes, M. Reyes, **Análisis de Minerales y el Método de Rietveld.**, S. M. C., p. 82-89 (1998).
61. D. A. Skoog y D.M. West, **Análisis Instrumental.** Cap. 7, Ed. Mc Graw Hill.
62. J. M. Bonnier and B. Delmo, **New Solid Acids** Elsevier Amsterdam Chap. 2, p. 5-25 (1989).
63. A. Gervasini and A. Auroux **J. Catal.**, 131, 190 (1991).
64. L. Hodes and M. Gratzel, **Nouv. J. Chim.**, 8, 509 (1984).
65. C. Turchi and D. F. Ollis, **J. Catal.**, 122, 178 (1990).
66. Y. Nosaka, M. A. Fox **J. Phys. Chem.**, 92, 1893 (1988).
67. R. W. Matthews, **J. Catal.**, 113, 549 (1988).
68. Y. Resenwaks, B. R. Thacker, A. J. Nozik, R. J. Ellingson, K. C. Burr and C. L. Tang, **J. Phys. Chem.**, 98, 2739 (1994).
69. W. E. Ford and A. J. Rodgers, **J. Phys. Chem.**, 98, 3822 (1994).
70. J. Z. Zhang, R. H. Óneil and T. W. Roberti, **Phys. Chem.**, 98 3859 (1994).
71. I. Bedja, S. Hotchandani and P. V. Kamat, **J. Phys. Chem.**, 98 4133 (1994).
72. A. V. Neimark, **JETP Lett.**, 51, 607 (1990).
73. E. Pelizzetti, **Photocatalysis Fundamentals and Applications**, Instituto di Chimica Física Aplicata Università di Parma, Edi, Wiley, Chap. 18, Italy (1989).
74. T. López, J. Hernández, R. Gómez, F. Tzompantzin, E. Sánchez, X. Bokhimi and A. García, **J. Mole. Catal. A: Chemical.**, 295, 1 (2000).
75. R. D. Gonzalez, T. López and R. Gómez, **Catalysis Today**, 35, 293 (1997)

76. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez and R. Gómez, **J. Mater. Res.**, 10, 11 (1995).
77. K. Golpidas, M. Bohorquez, P. Kamat, **J. Phys. Chem.**, 94, 6435 (1990).
78. T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gómez, **Mater. Chem. and Phys.**, 141, 32 (1992)
79. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales and O. Novaro, **J. Solid State Chem.**, 128, 161 (1997).
80. J. R. Sohn and H. J. Jang. **J. Catal.**, 136, 267 (1992).
81. X. Nanping, S. Zaifeng, F. Yiqun, D. Junhang, S. Jun and Z. Michael, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 273 (1999).

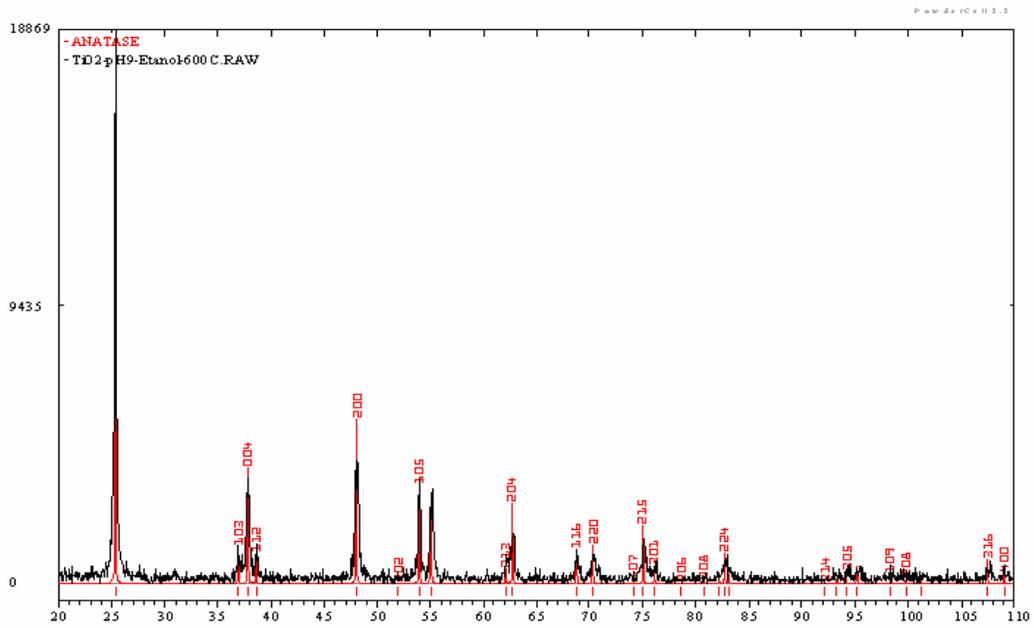
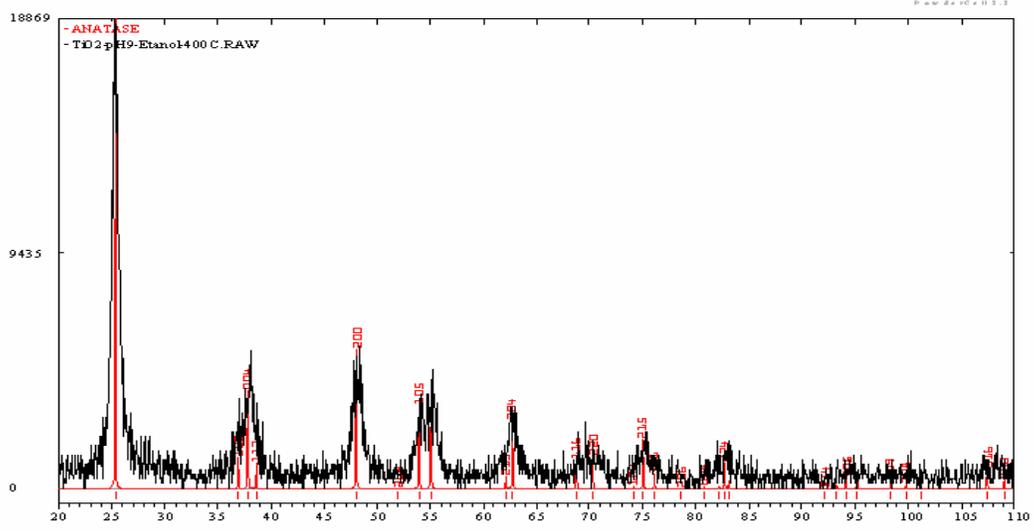
# APENDICE A

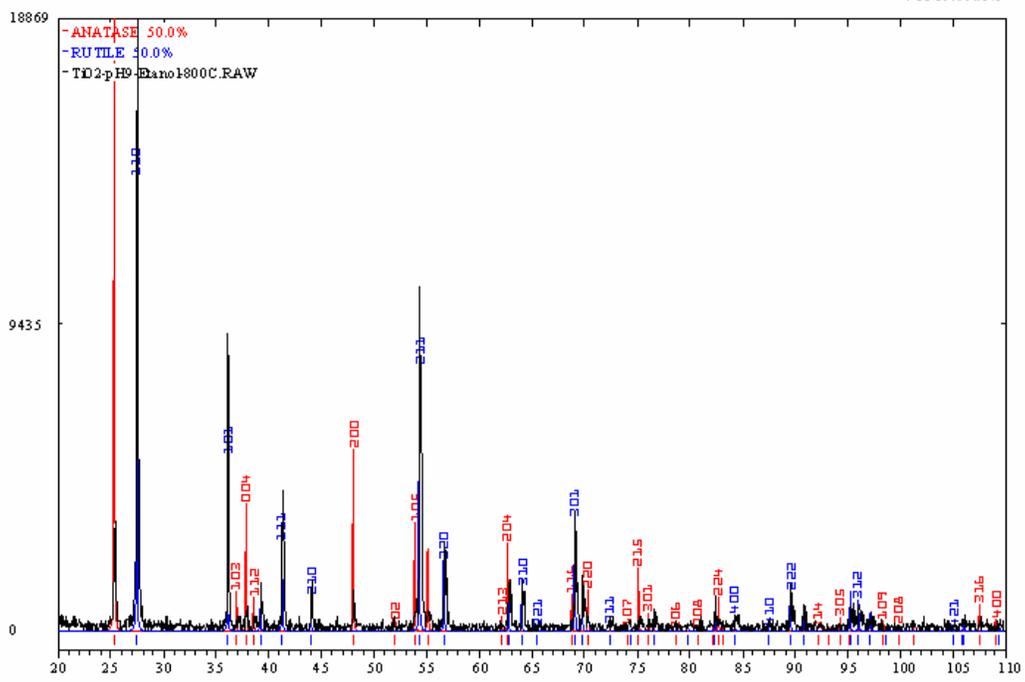


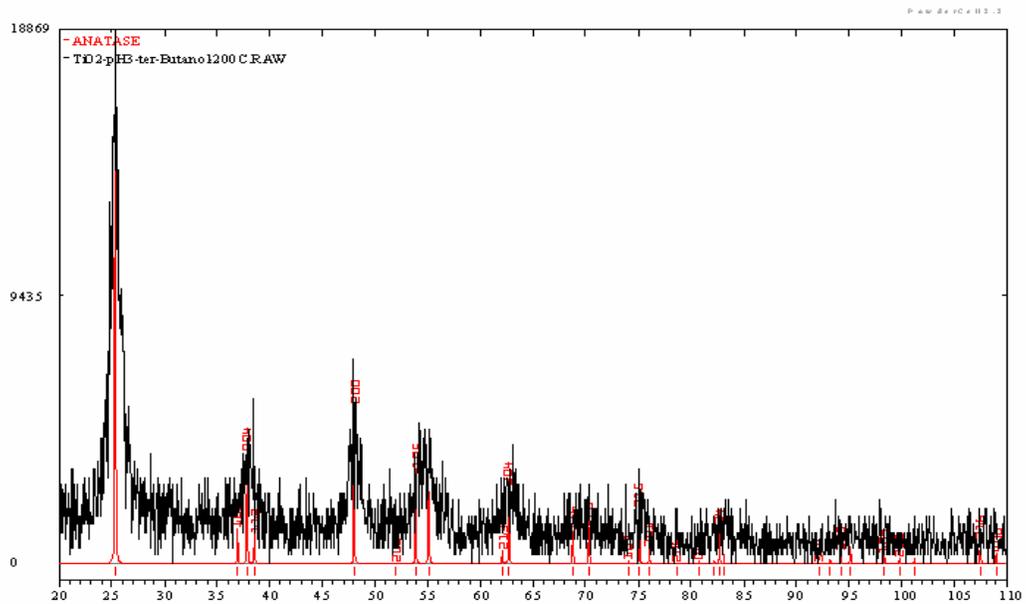
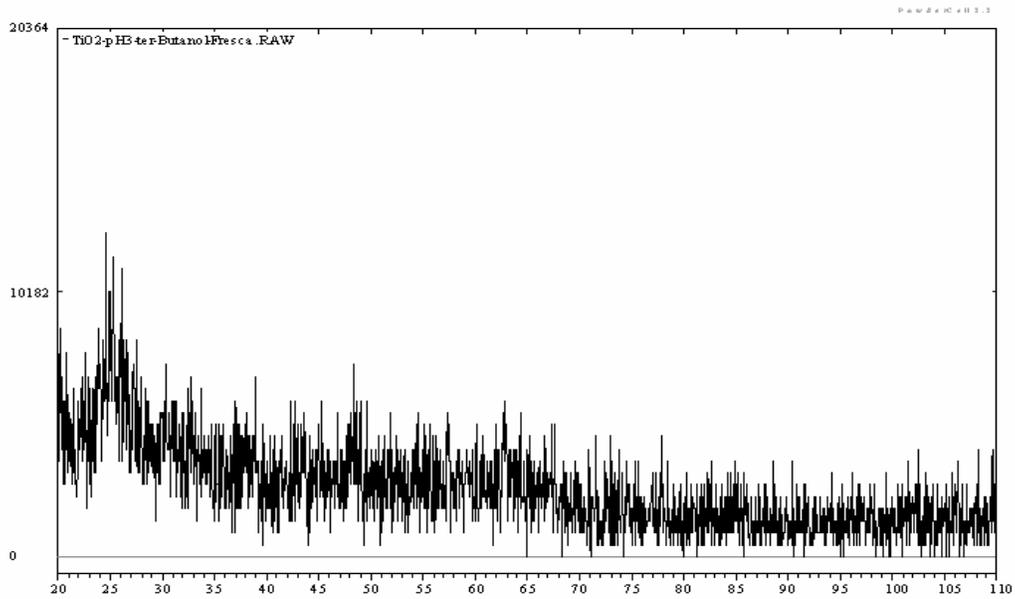




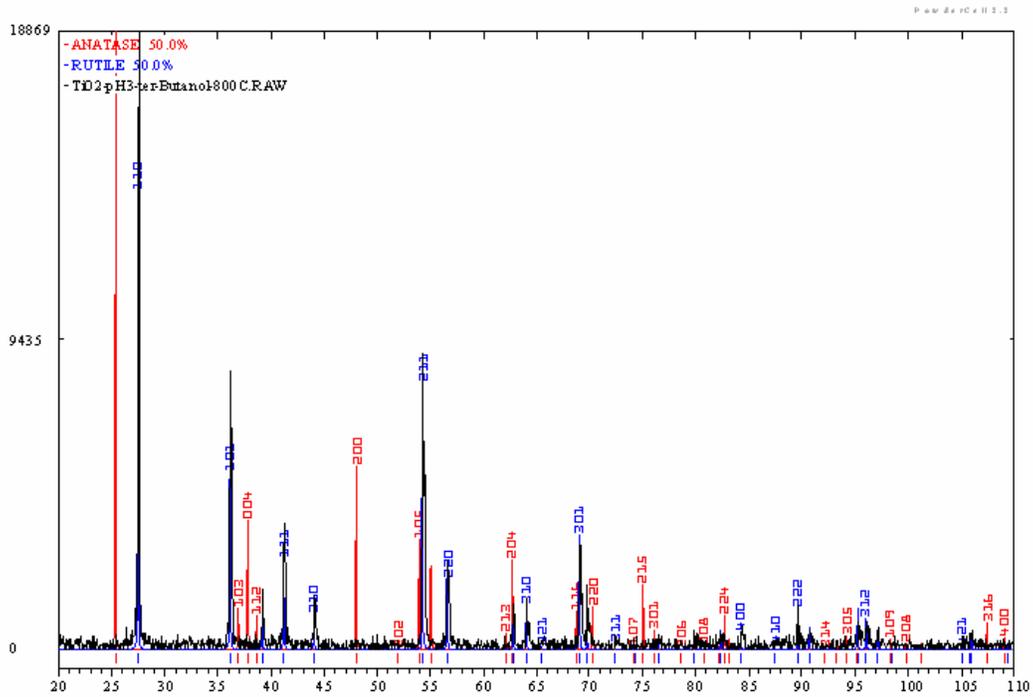


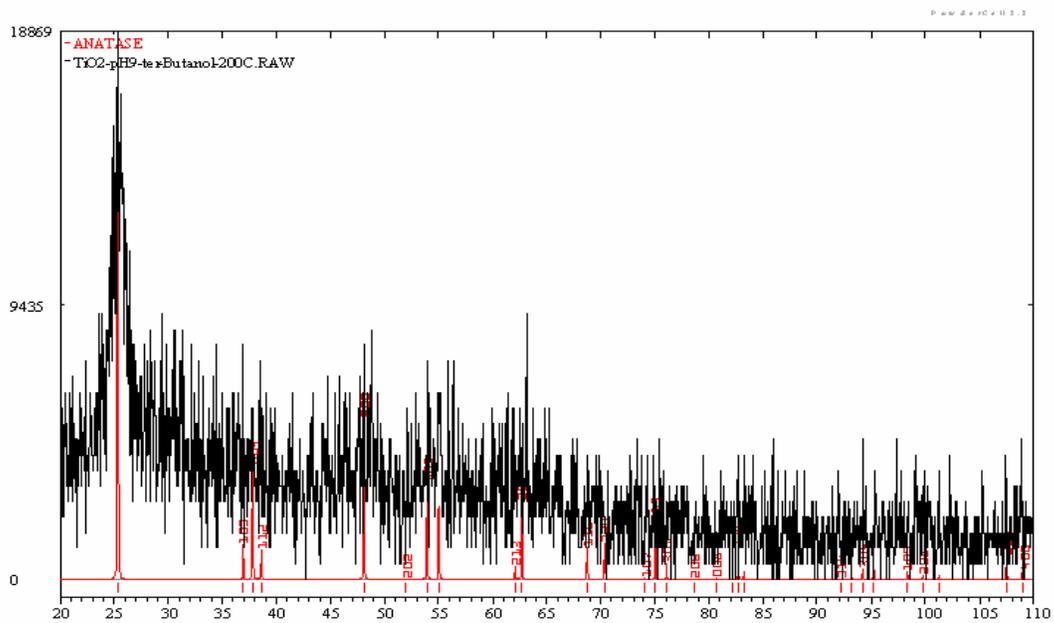
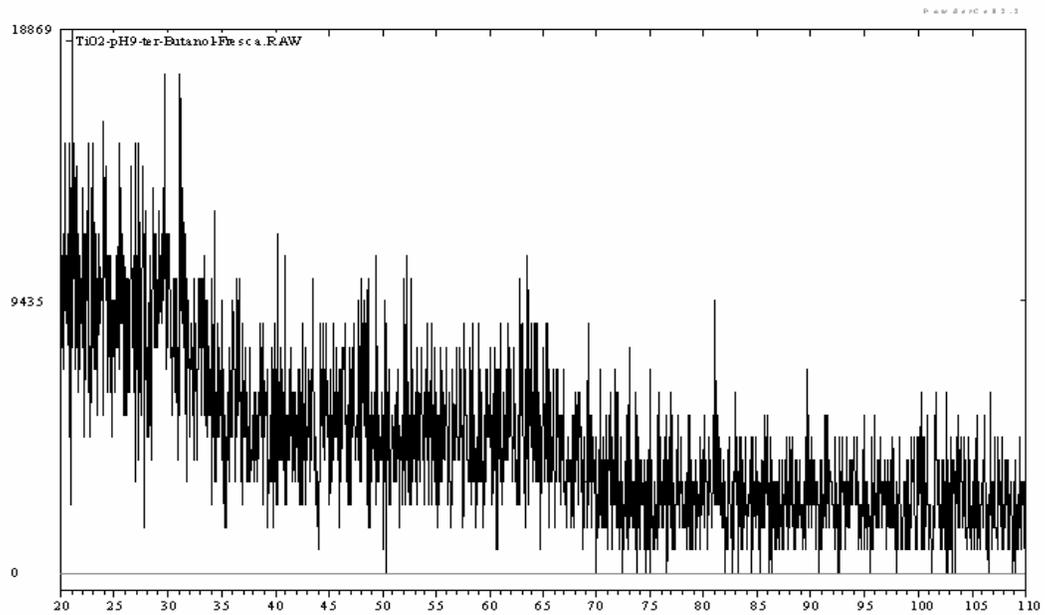


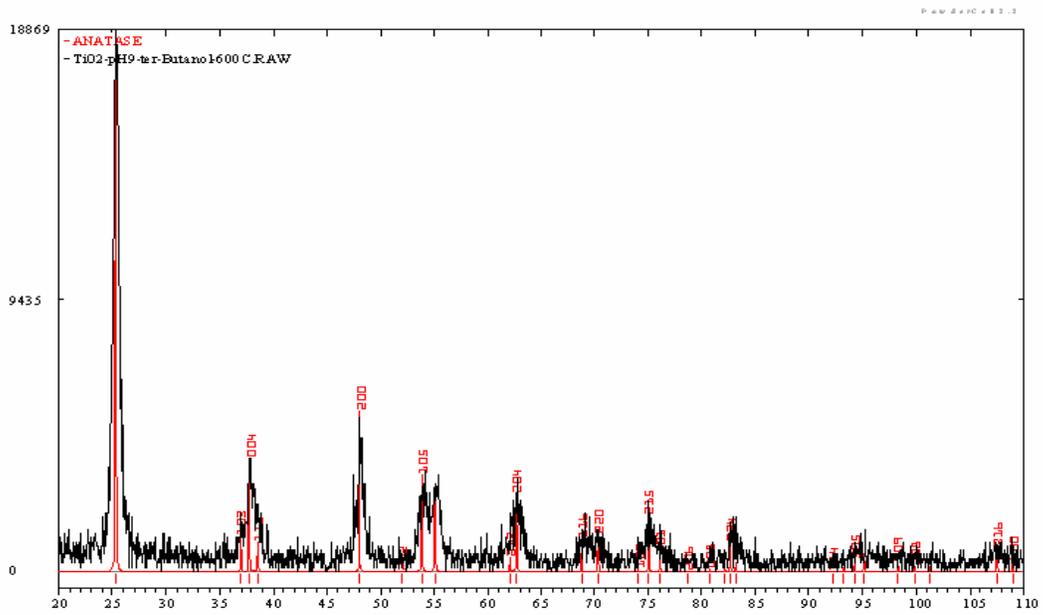
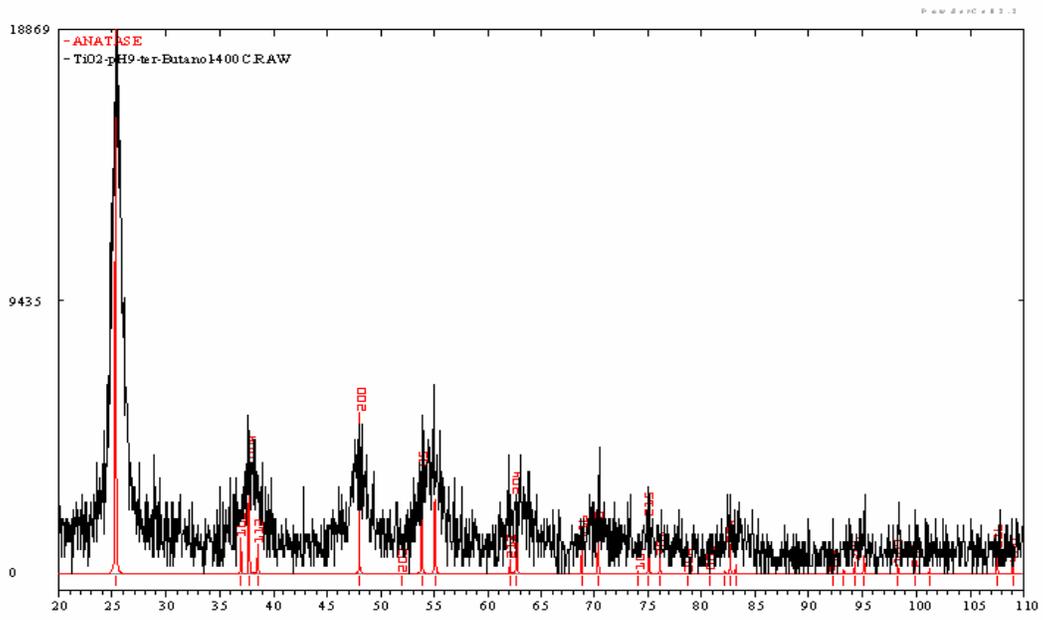








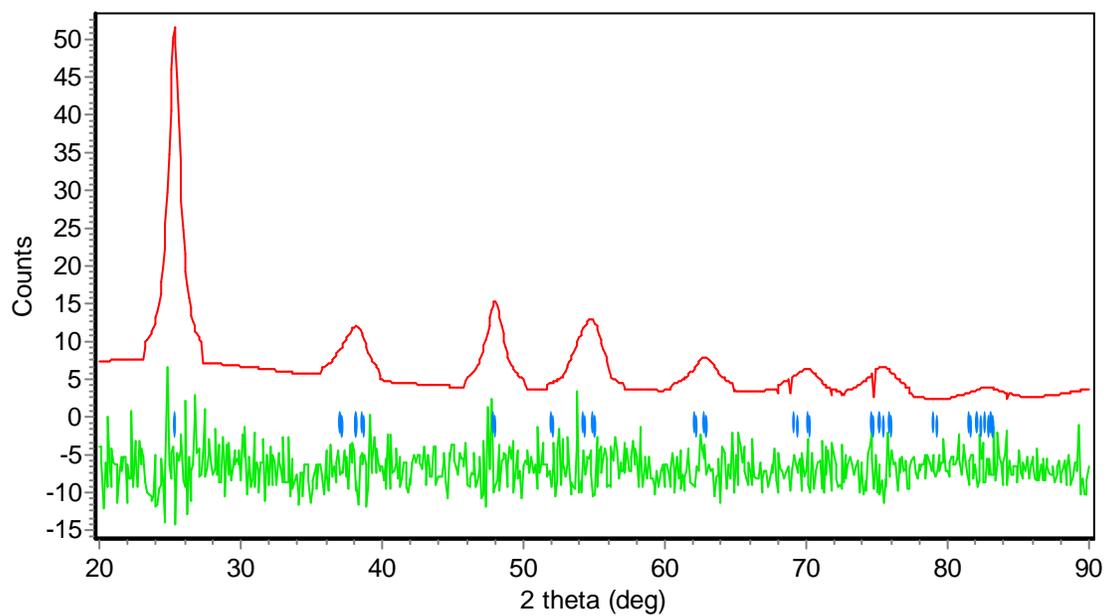




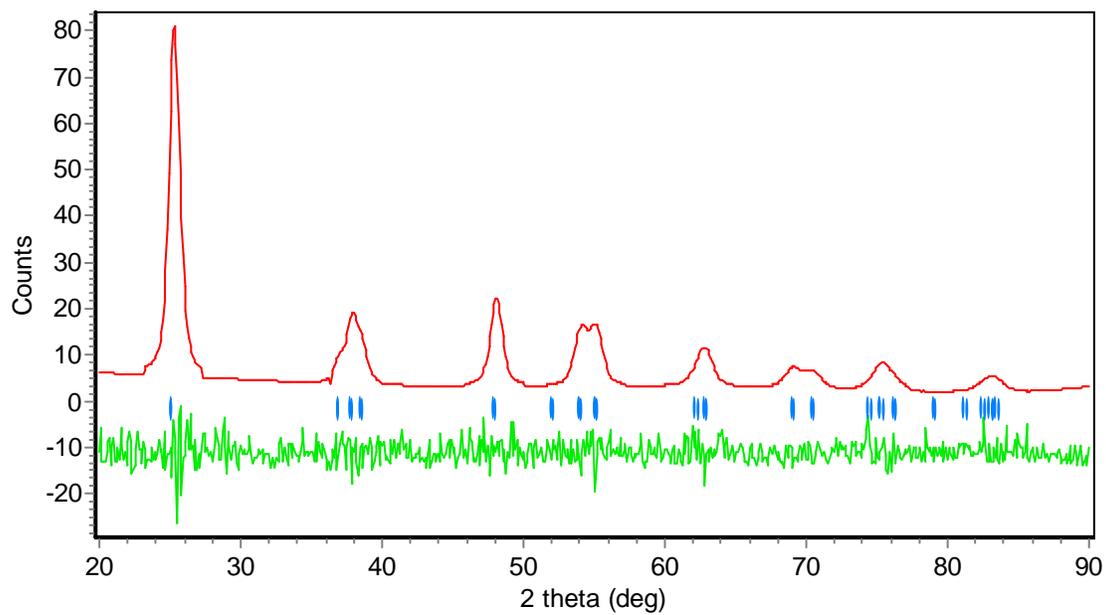


## APENDICE B

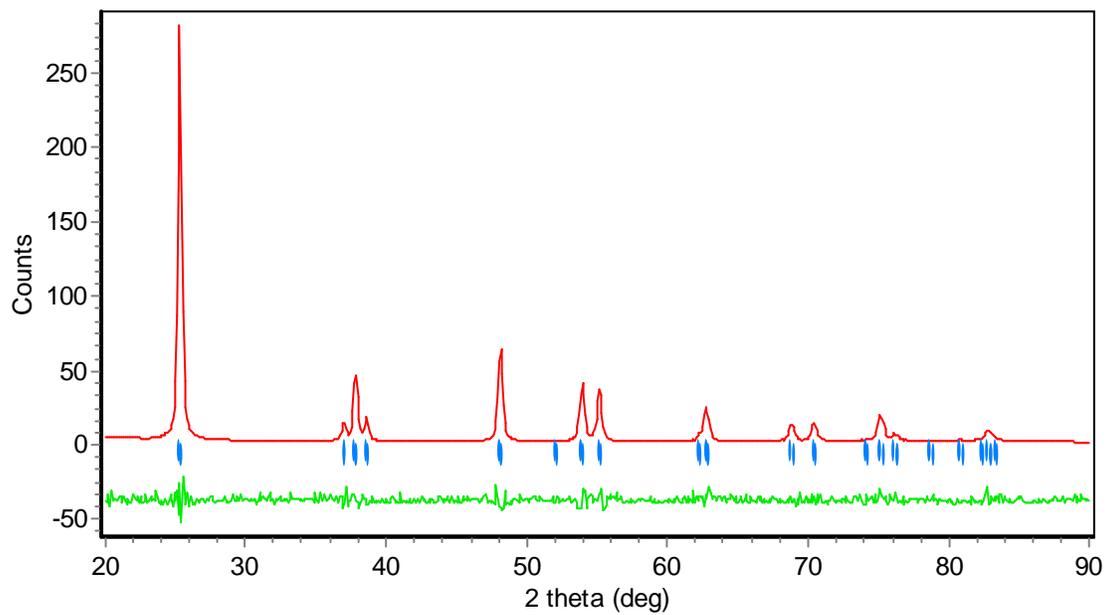
TiO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-200C



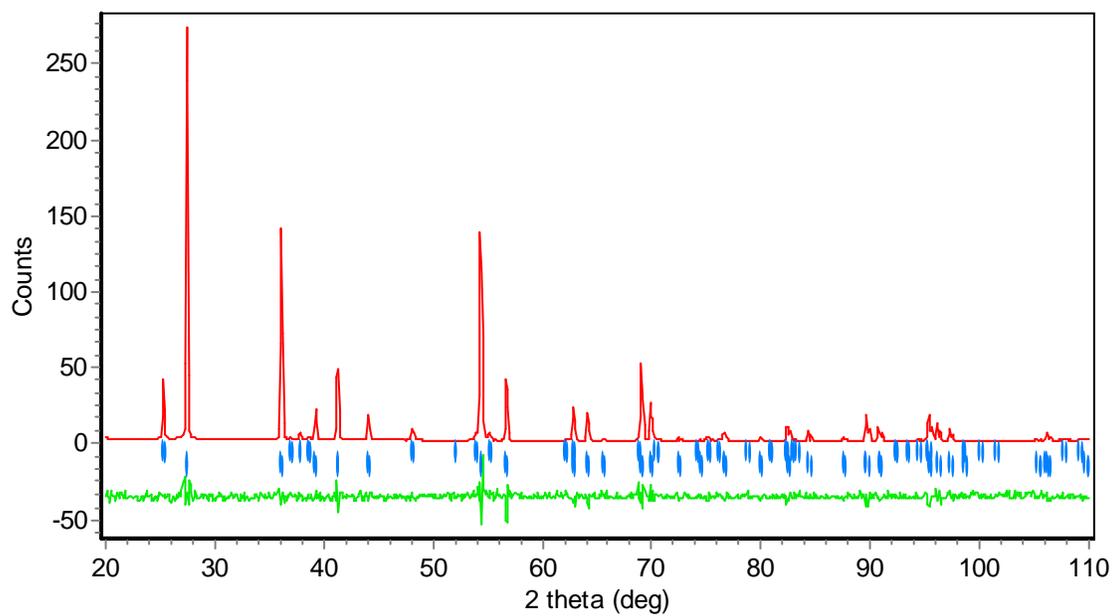
TiO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-400C



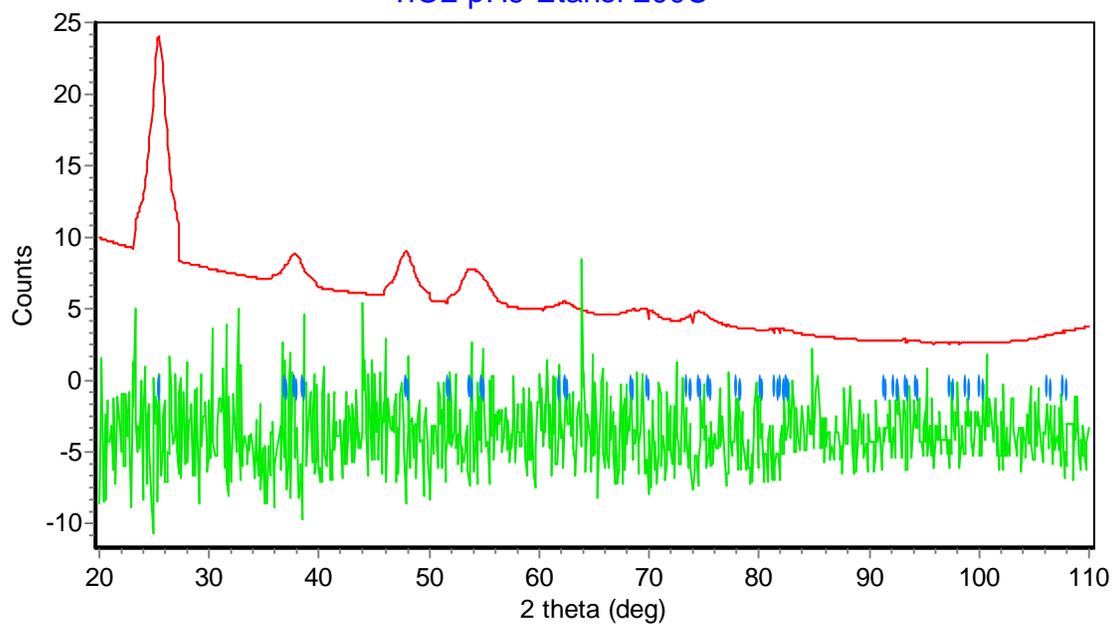
TiO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-600C



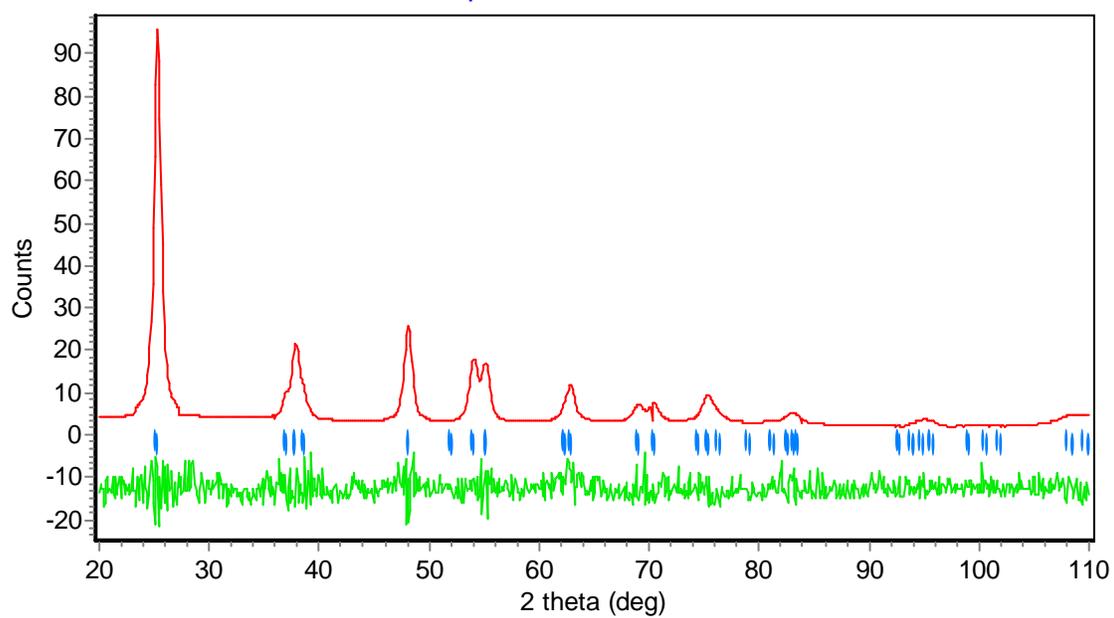
TiO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-800C



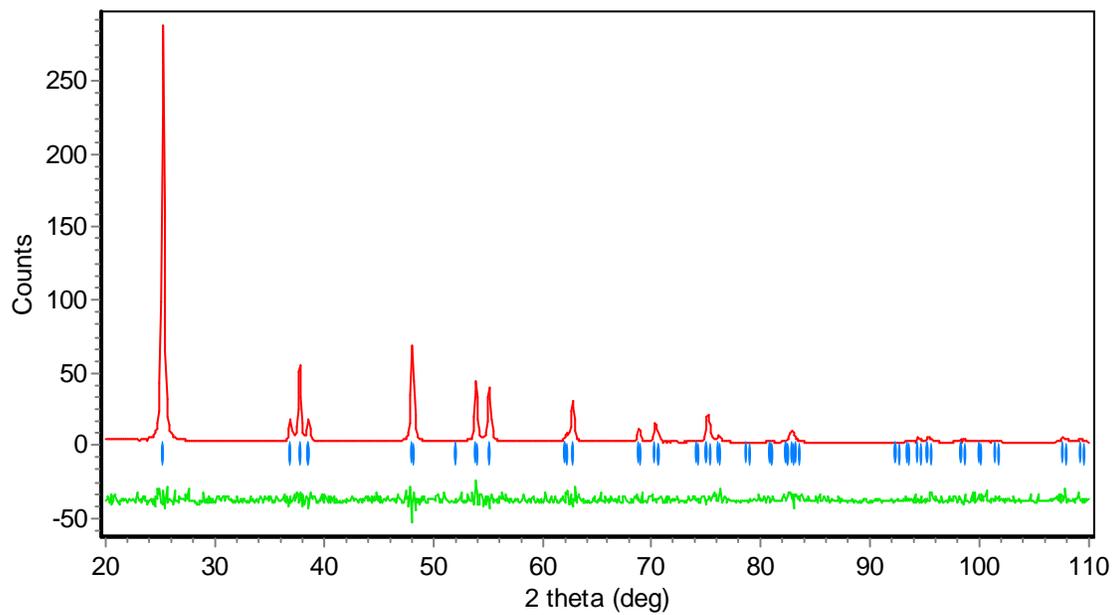
TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-200C



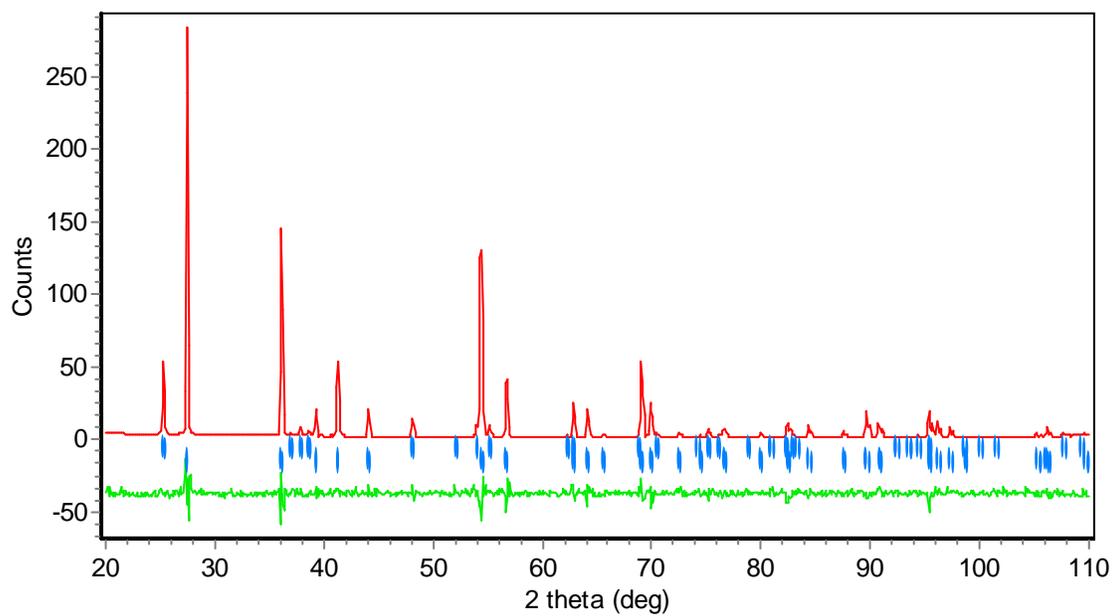
TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-400C



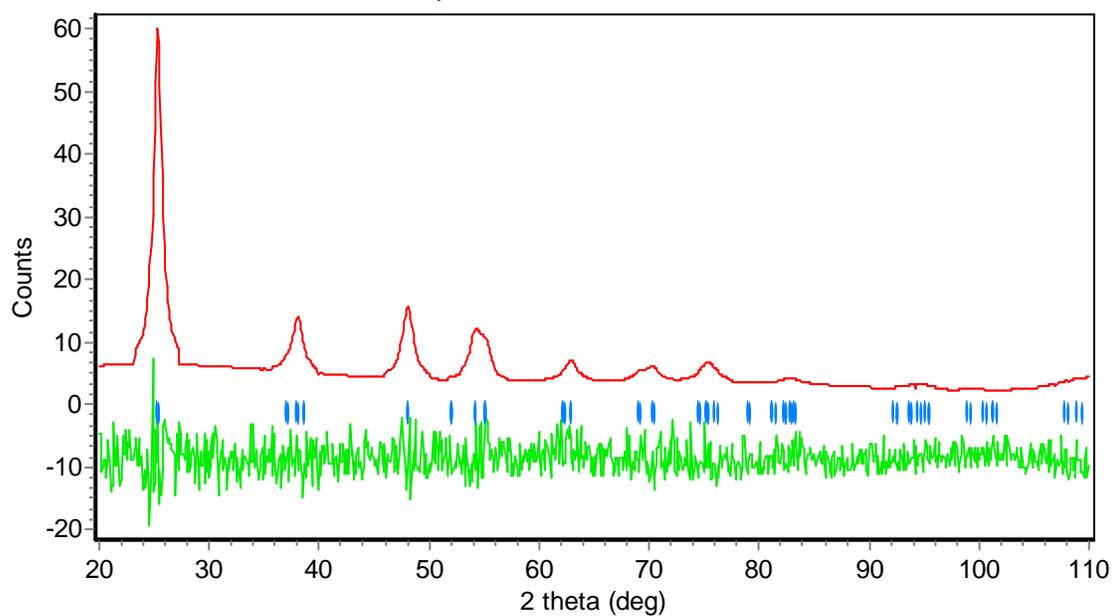
TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-600C



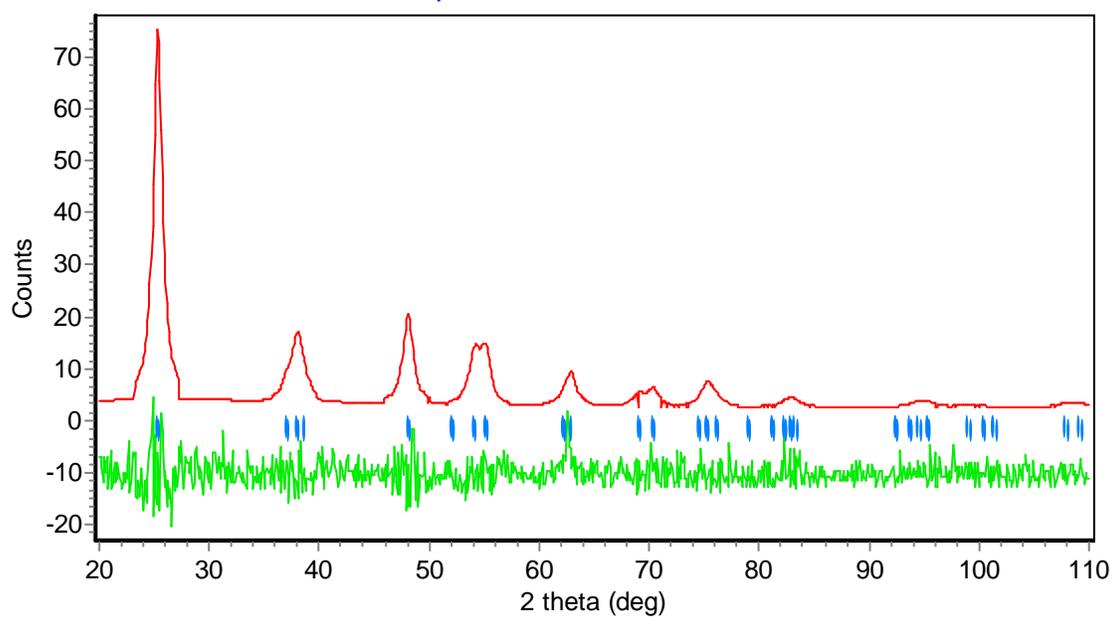
TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-800C



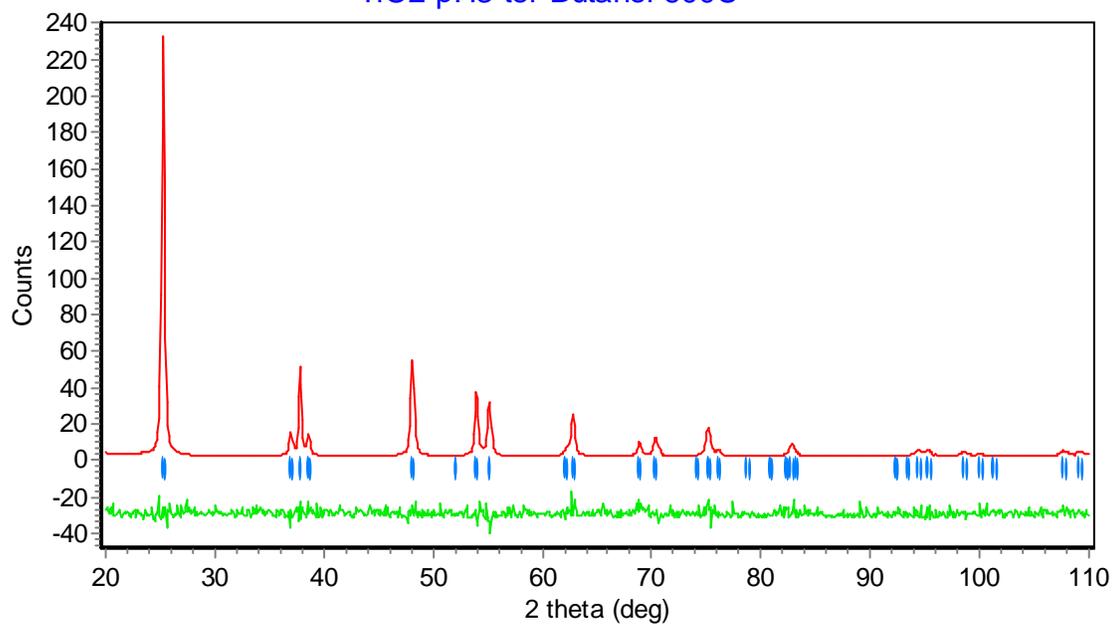
TiO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-200C



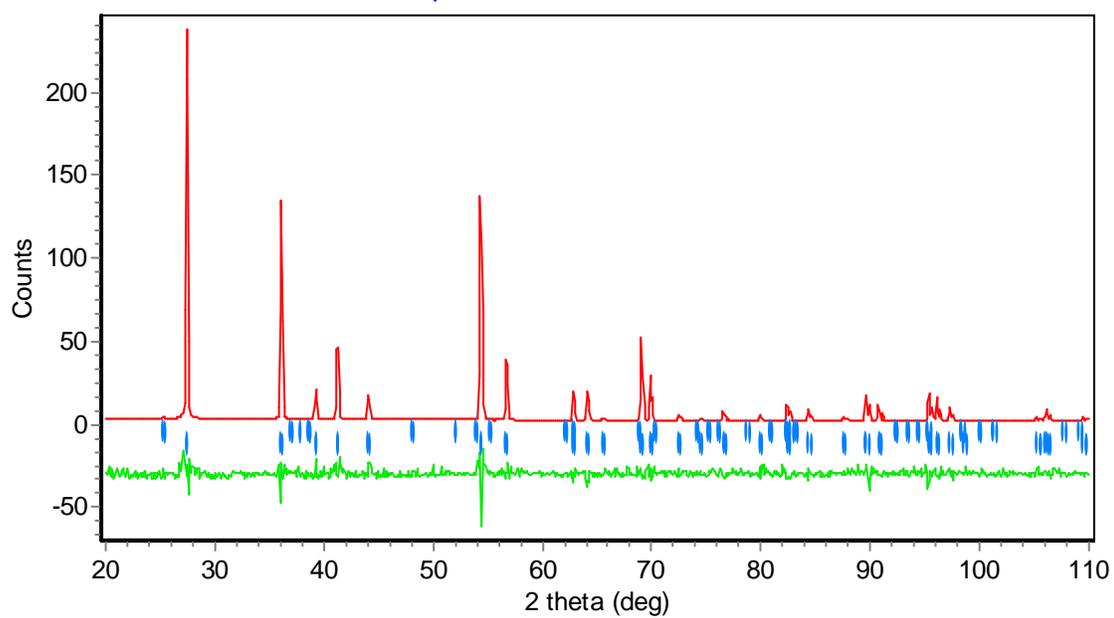
TiO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-400C



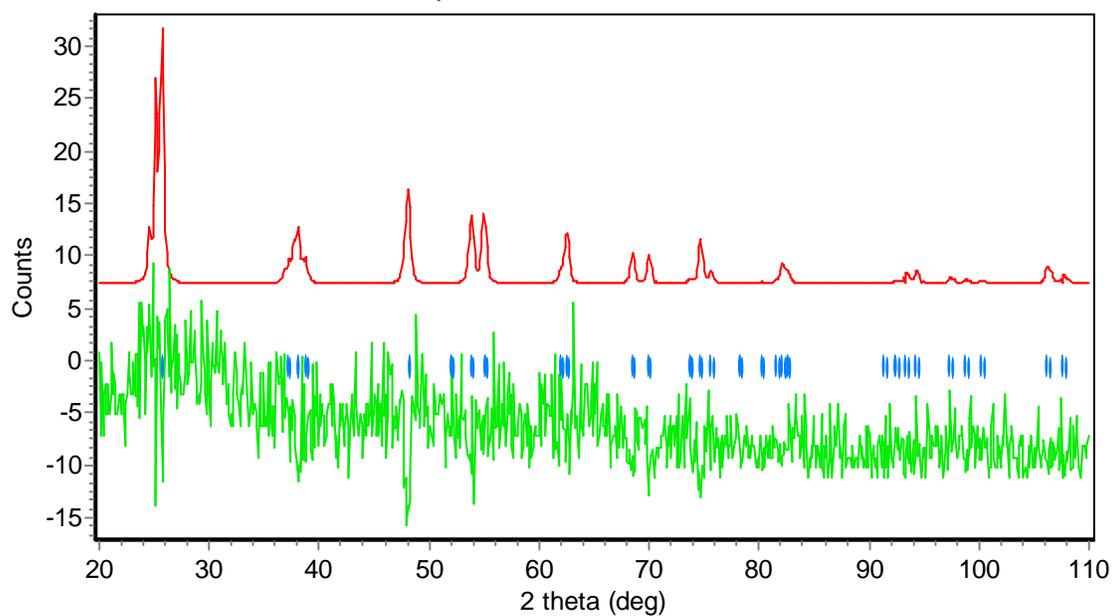
TiO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-600C



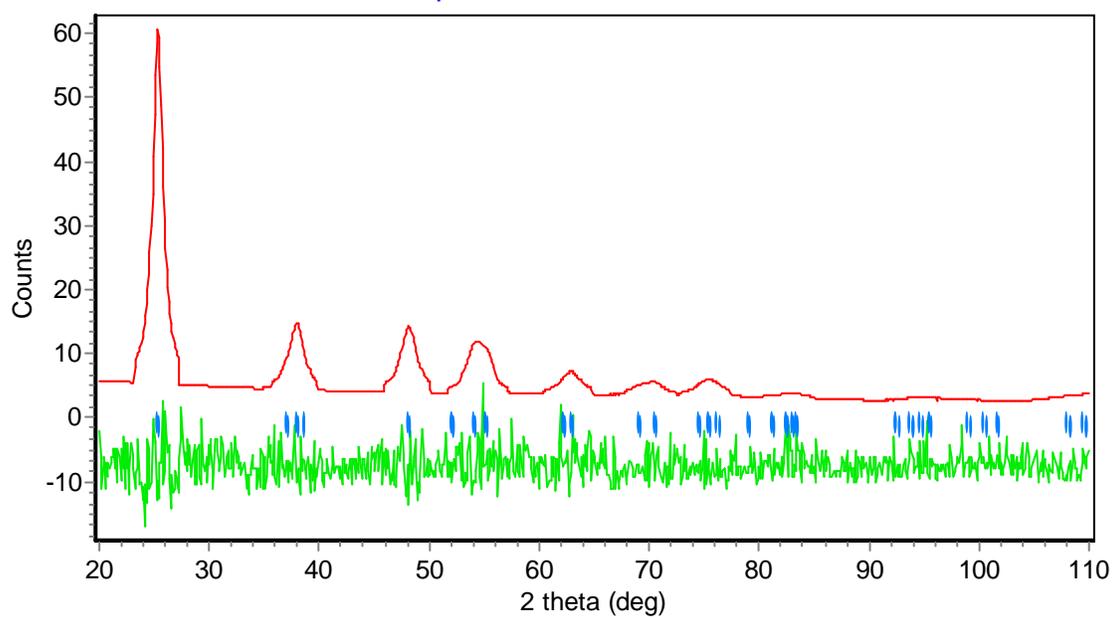
TiO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-800C



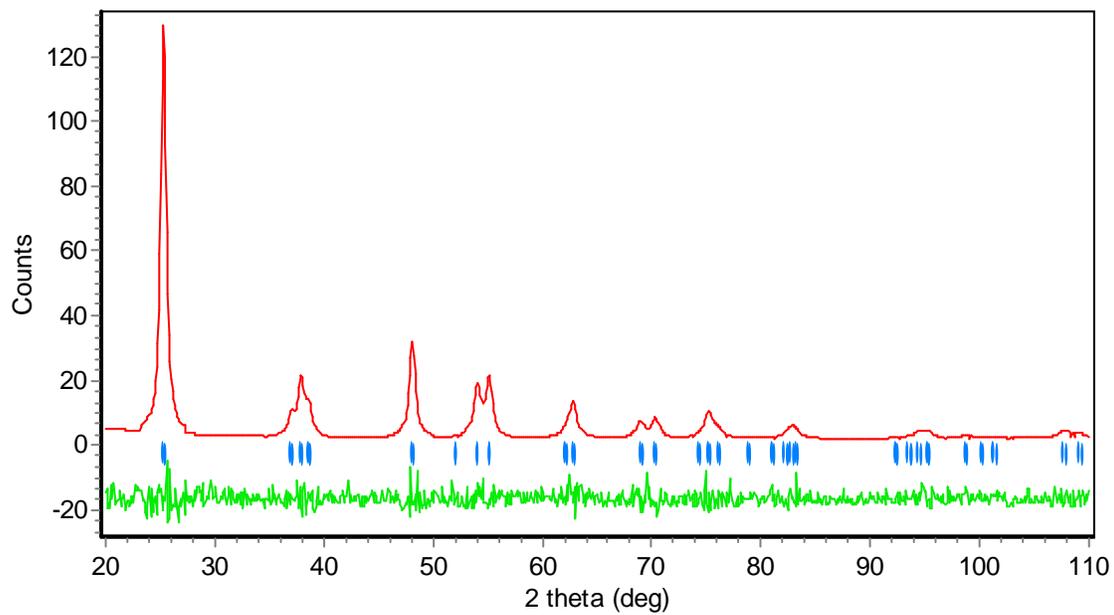
TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-200C



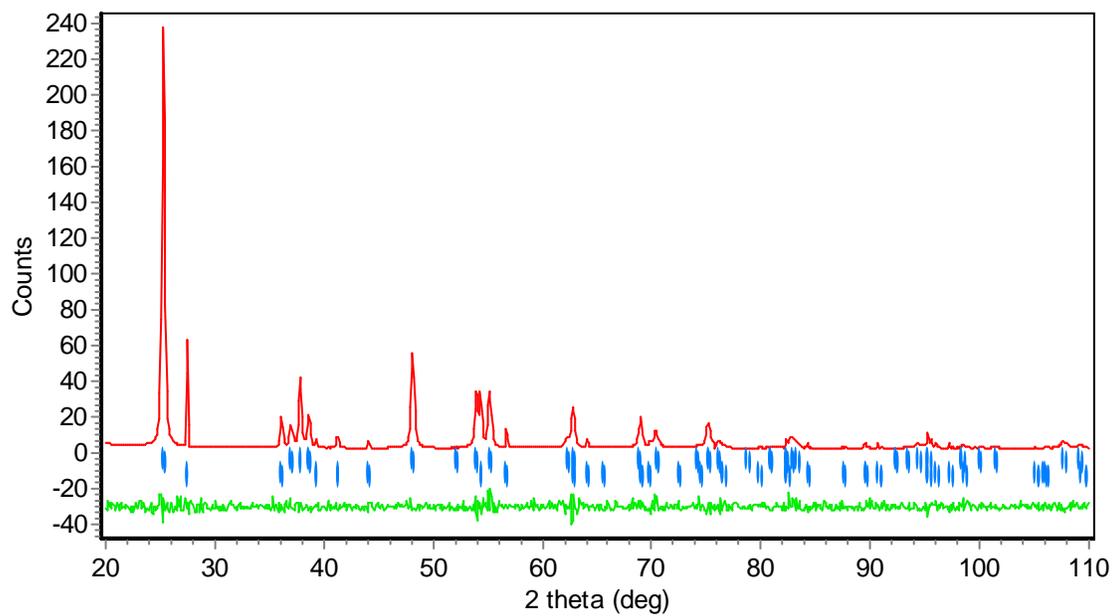
TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-400C



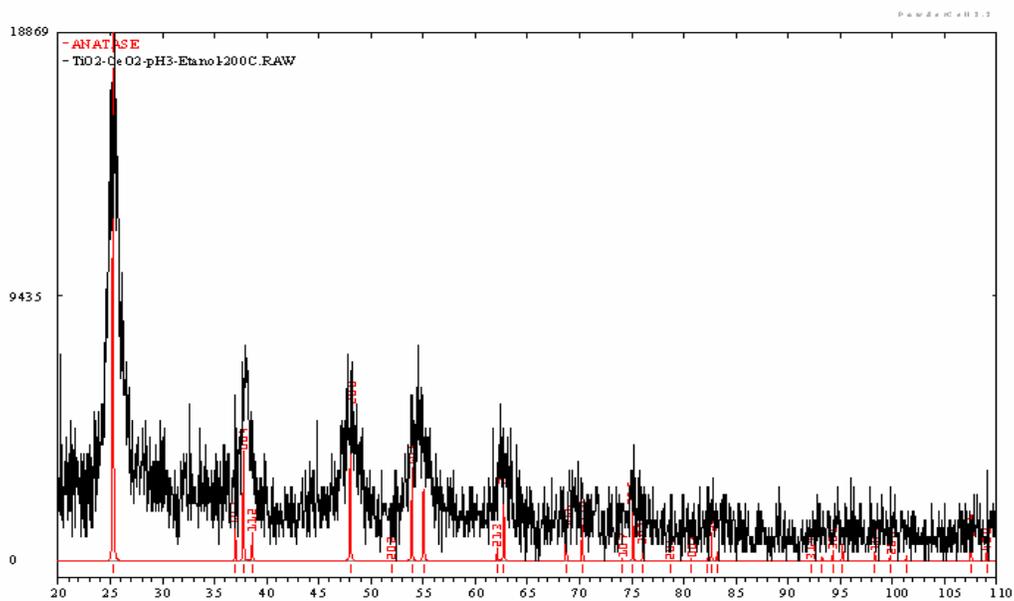
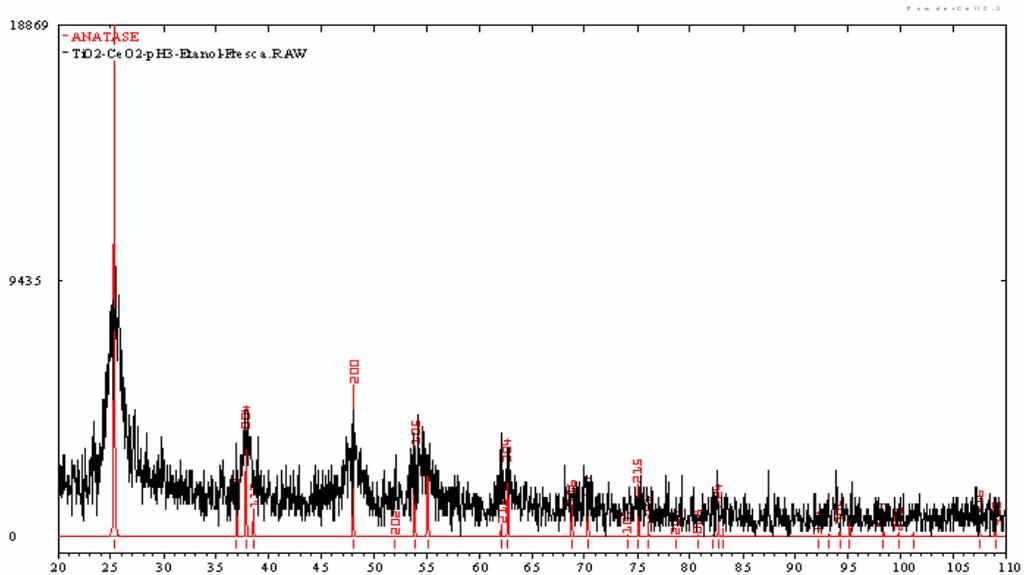
TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-600C

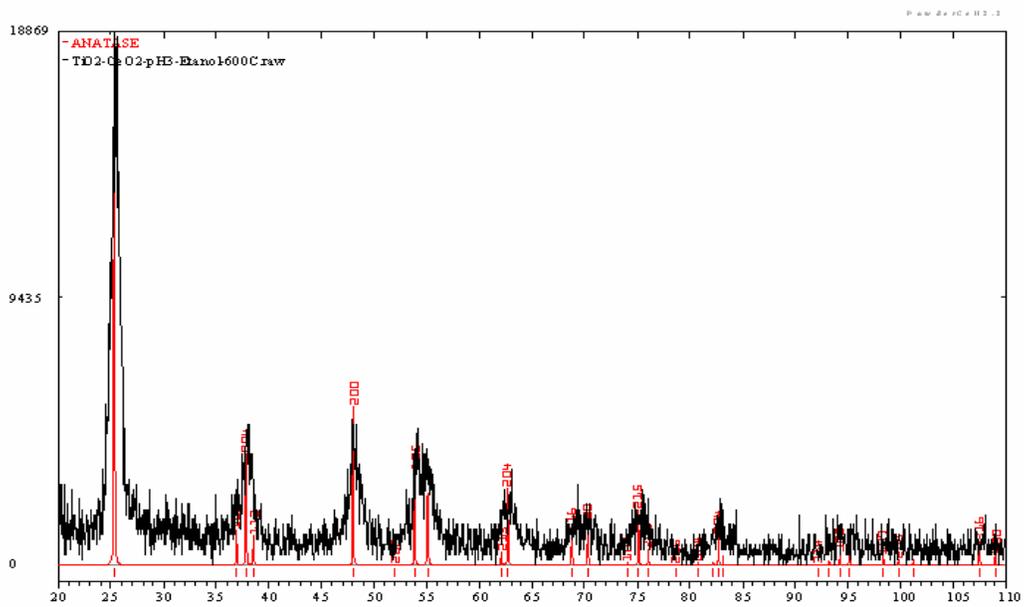
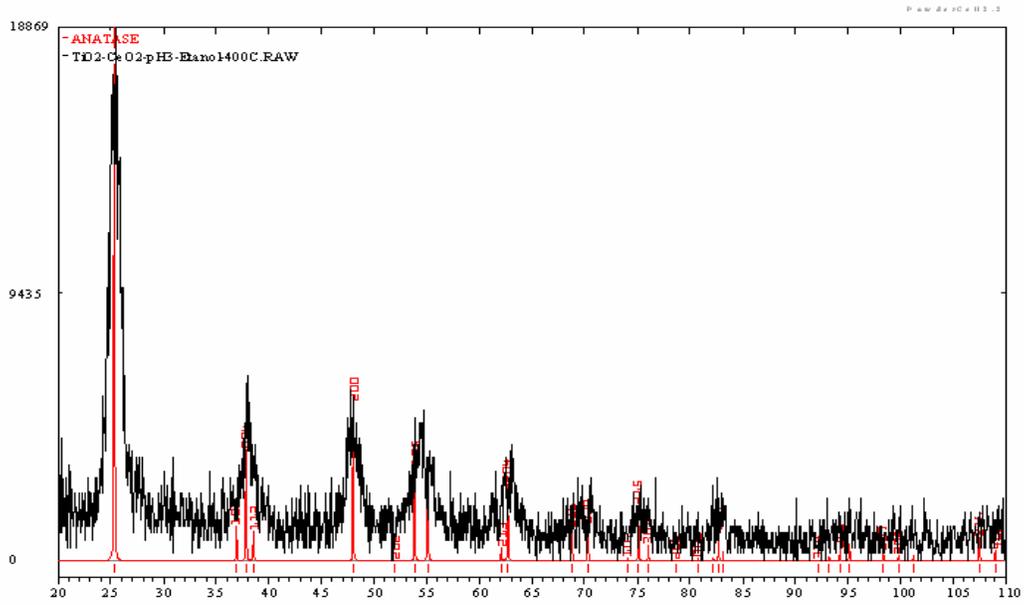


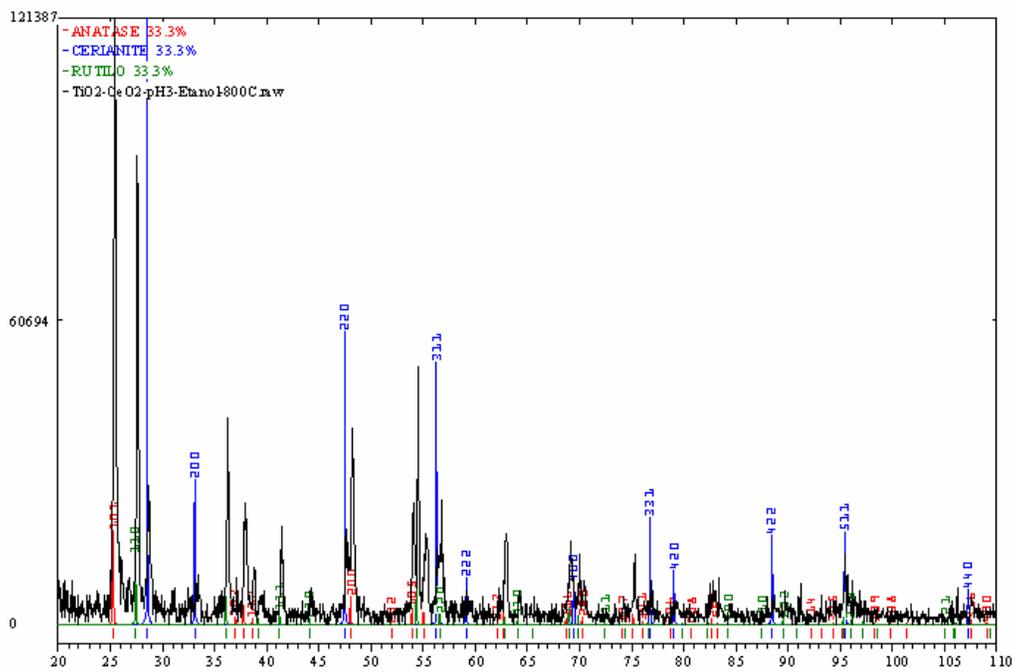
TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-800C

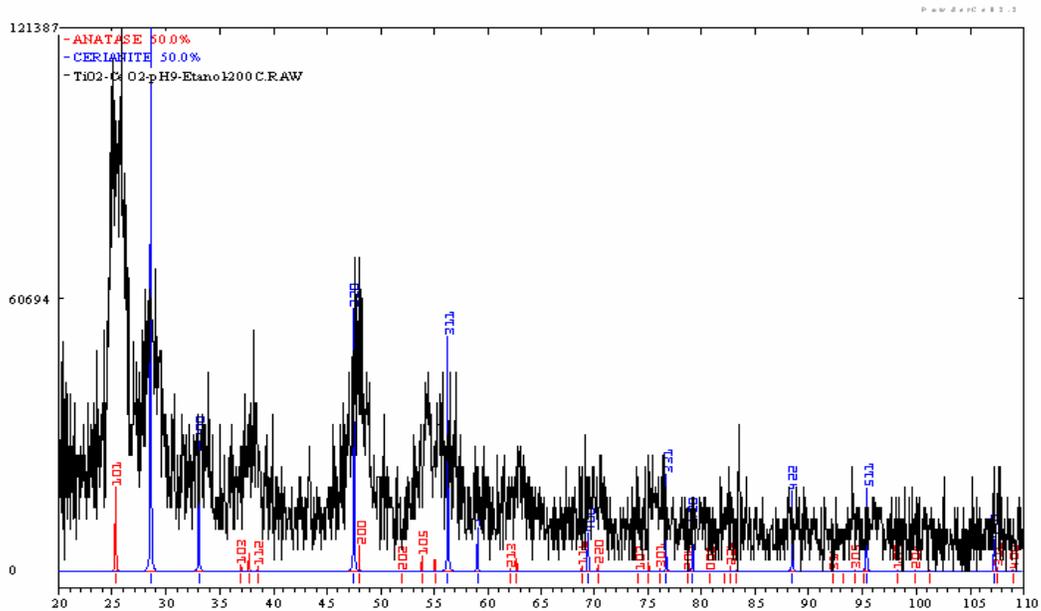
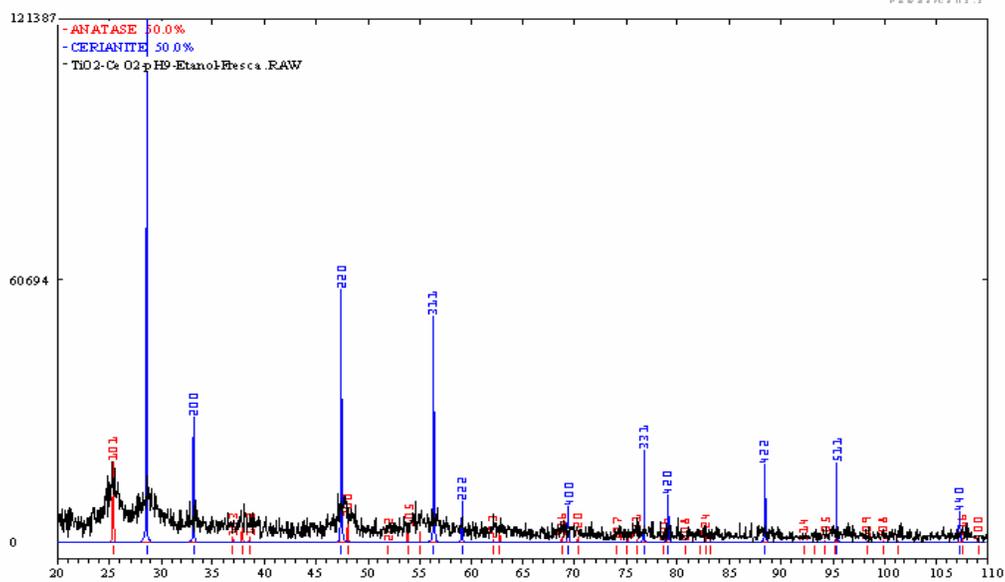


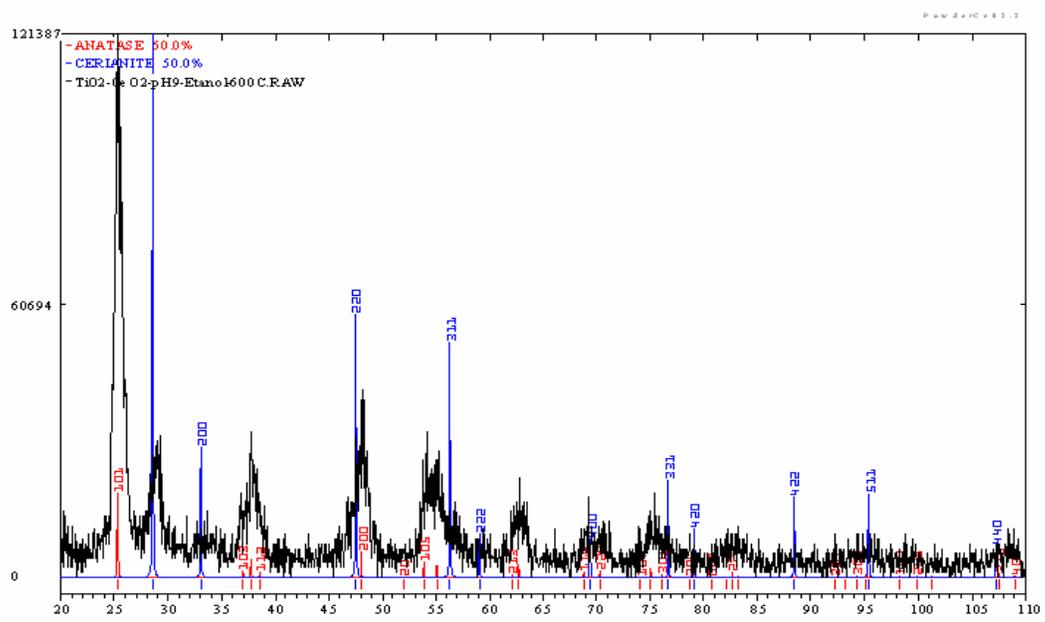
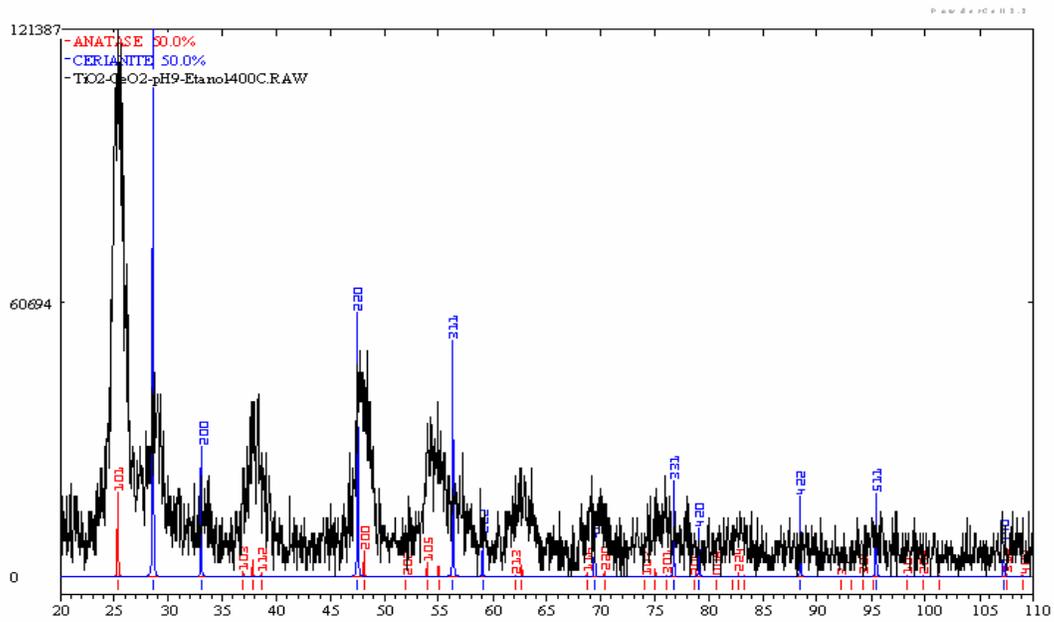
# APENDICE C

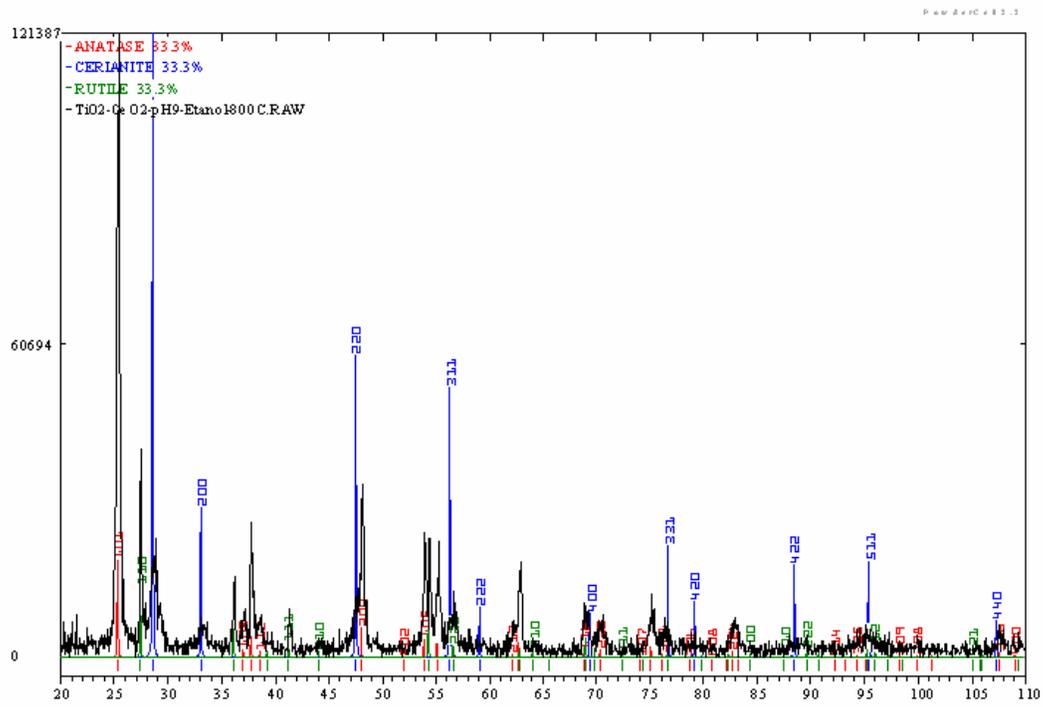


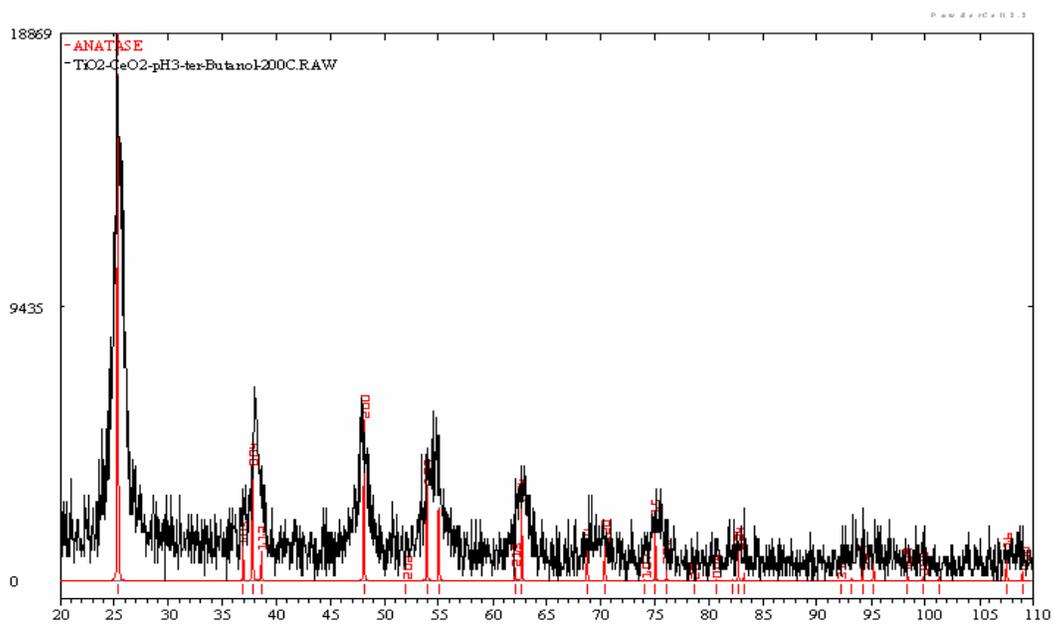
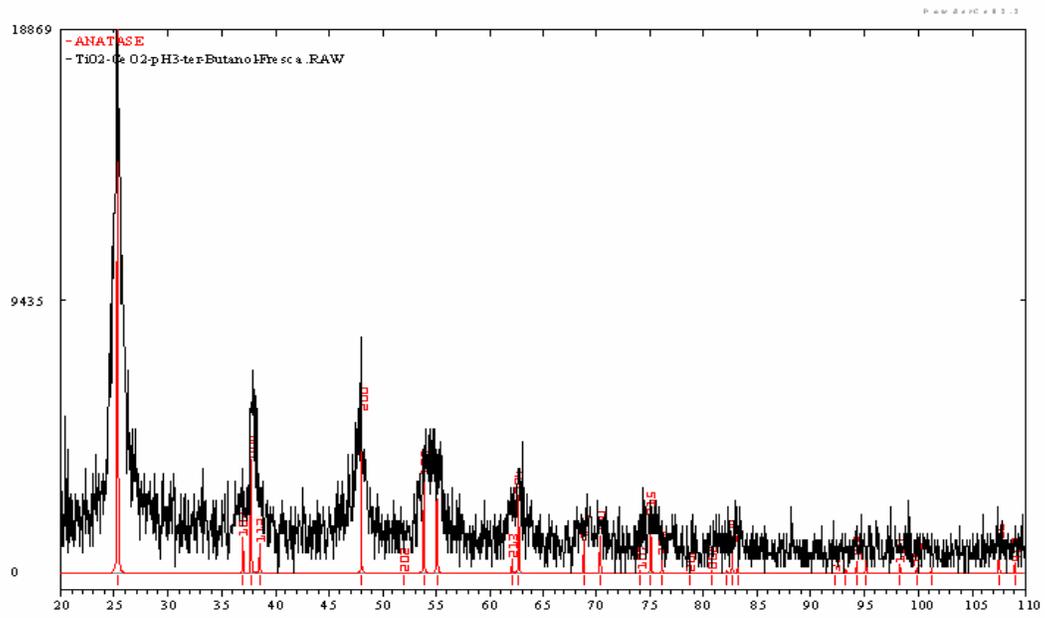


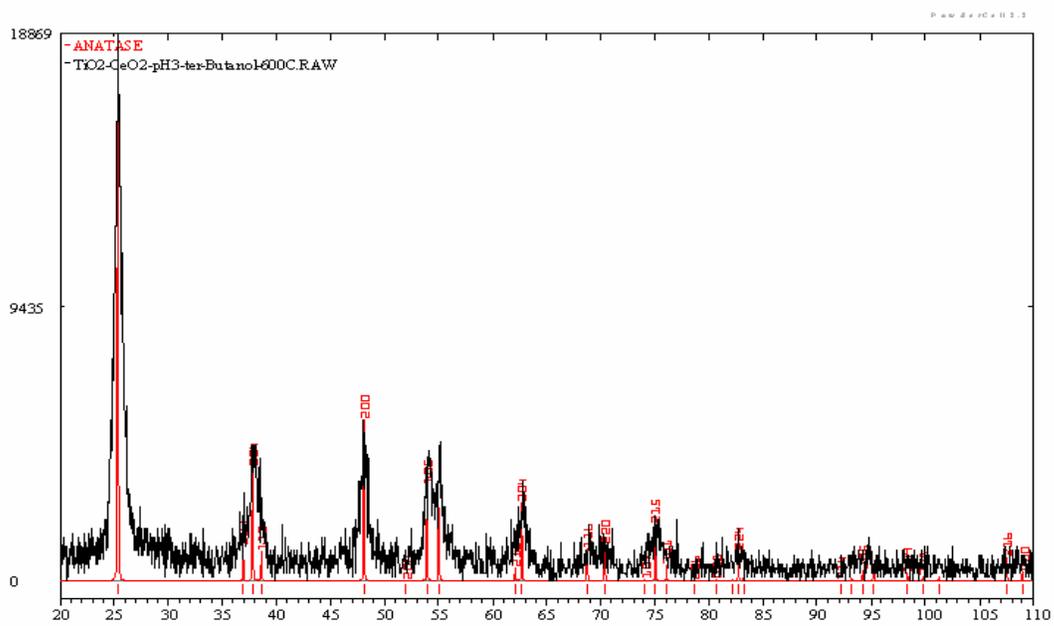
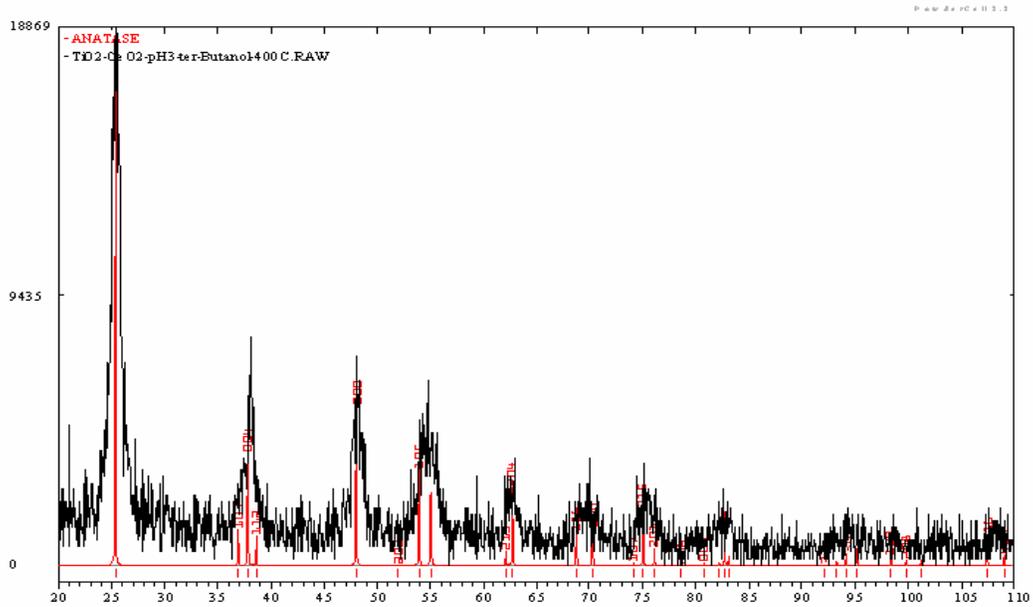


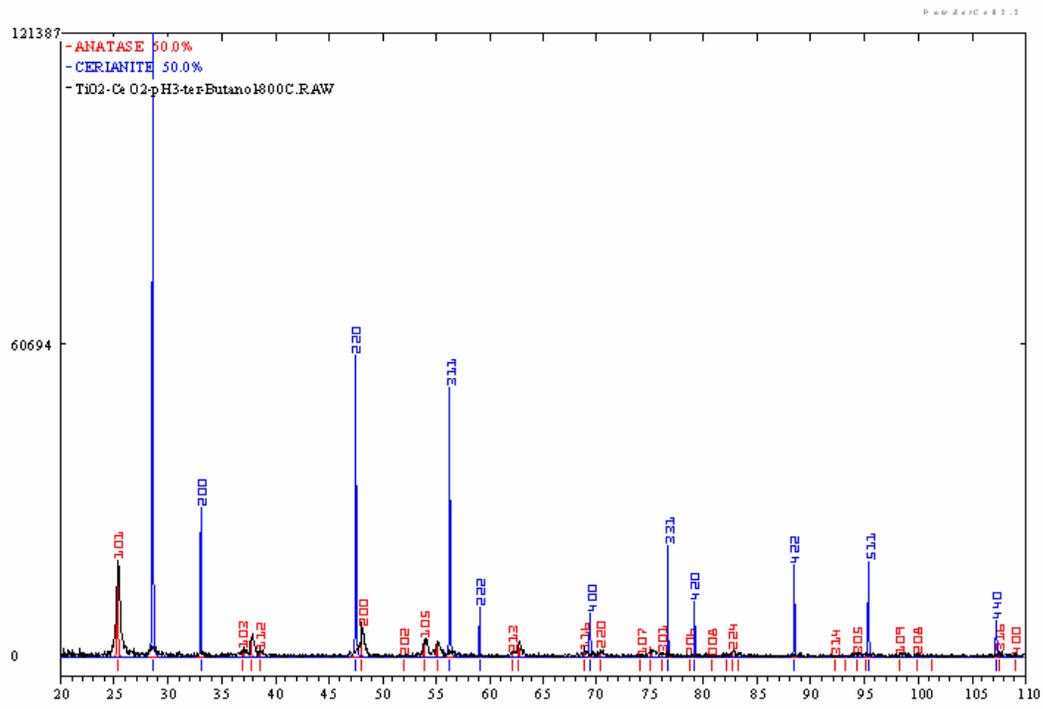


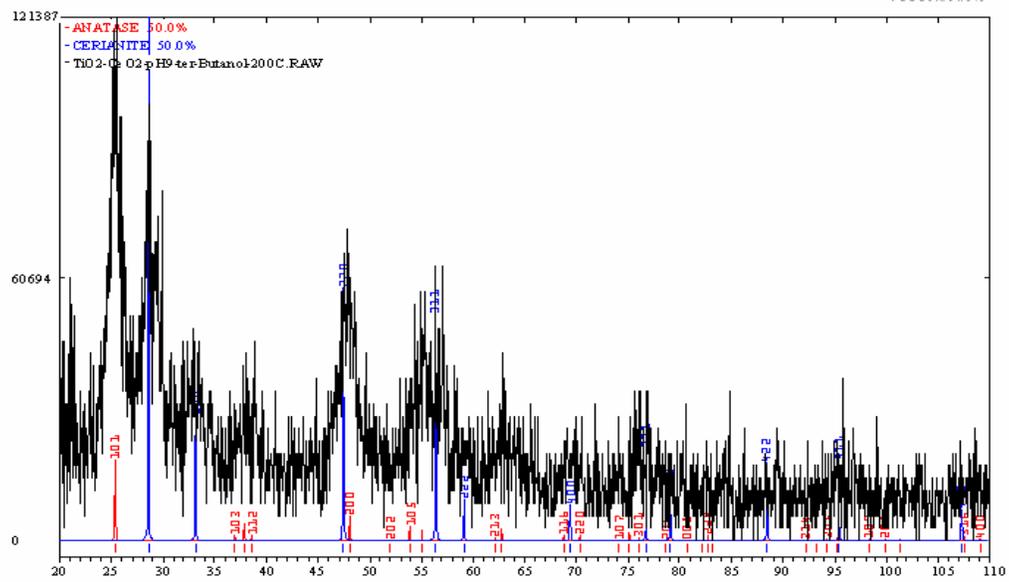
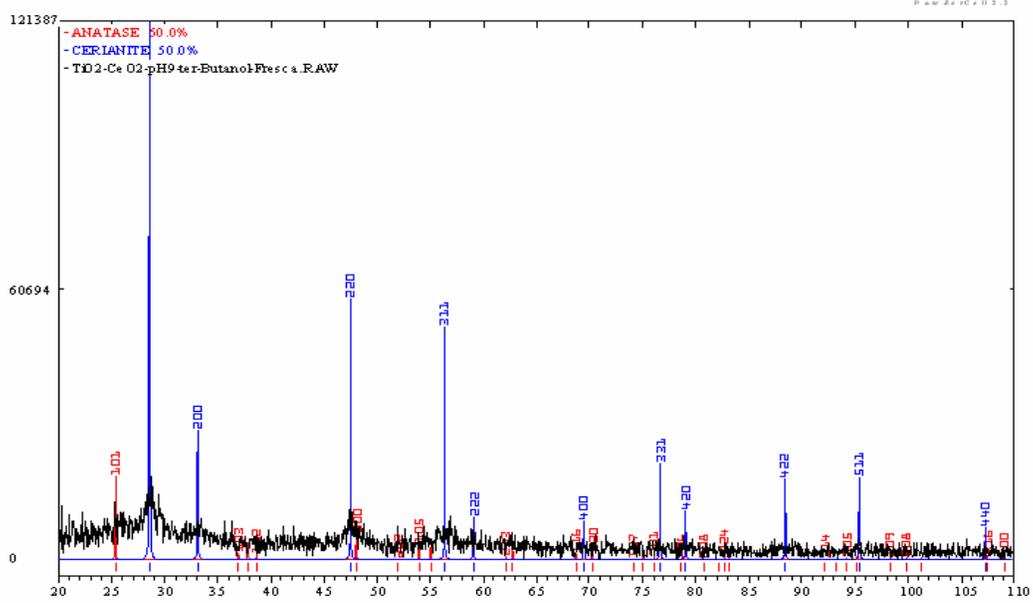


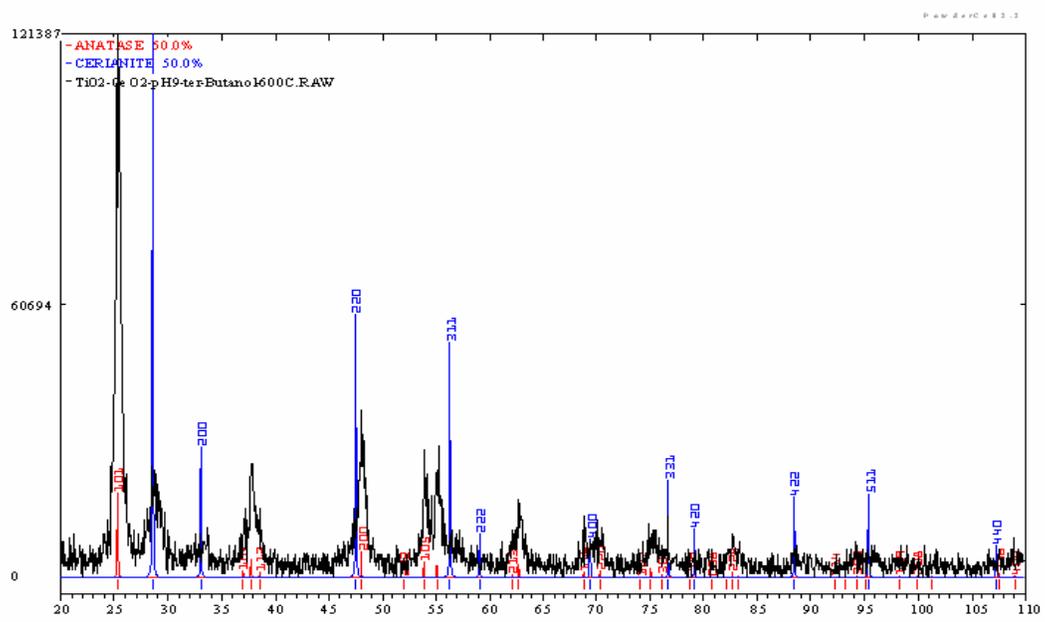
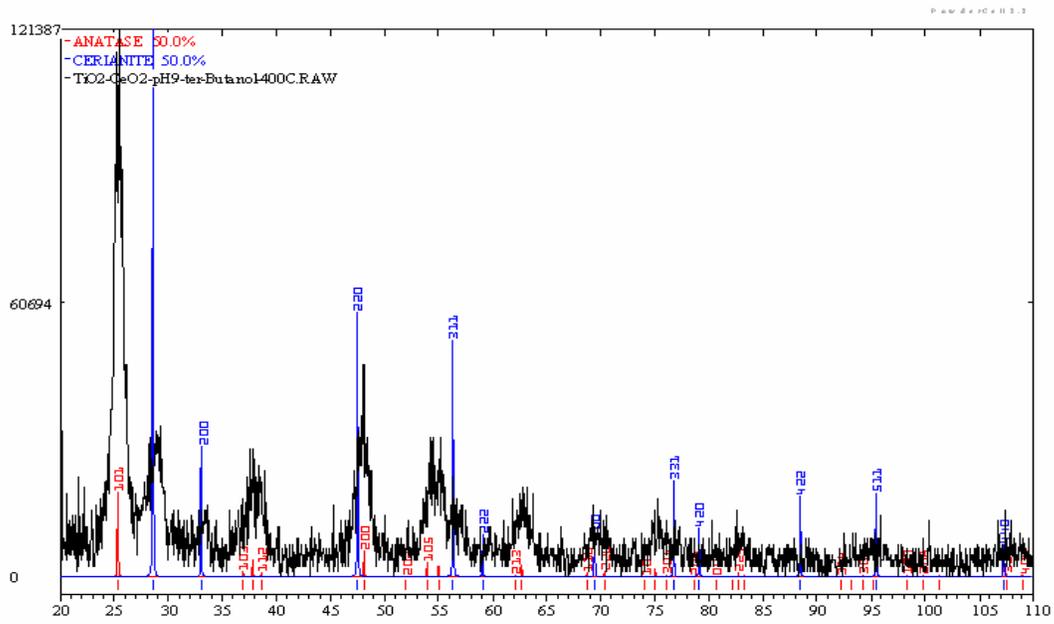


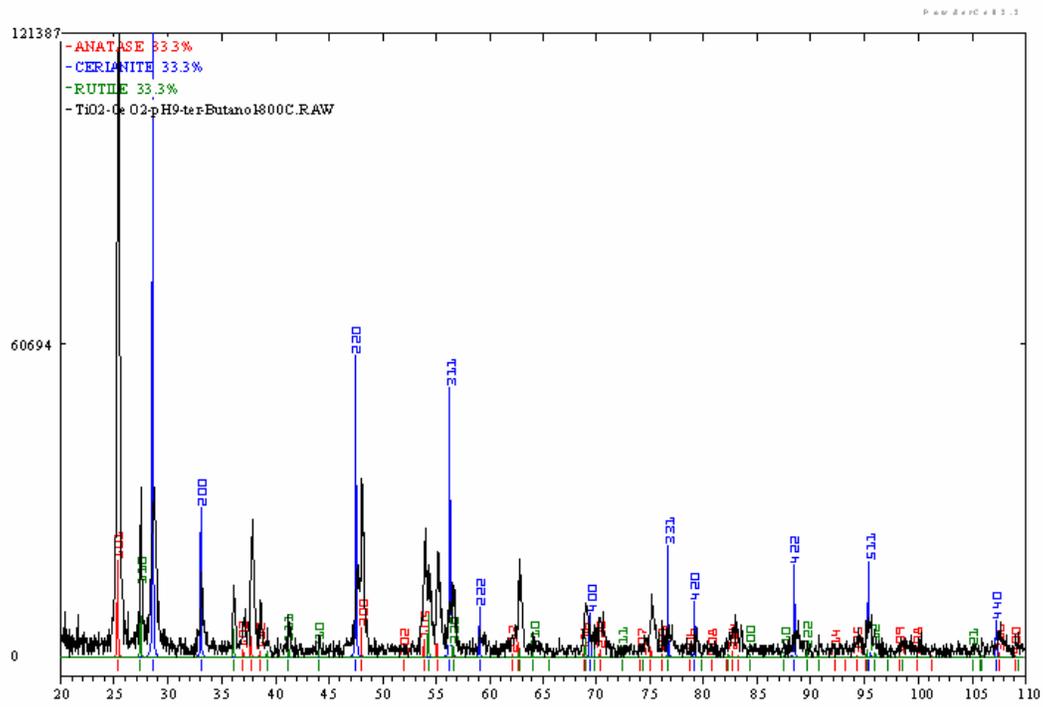






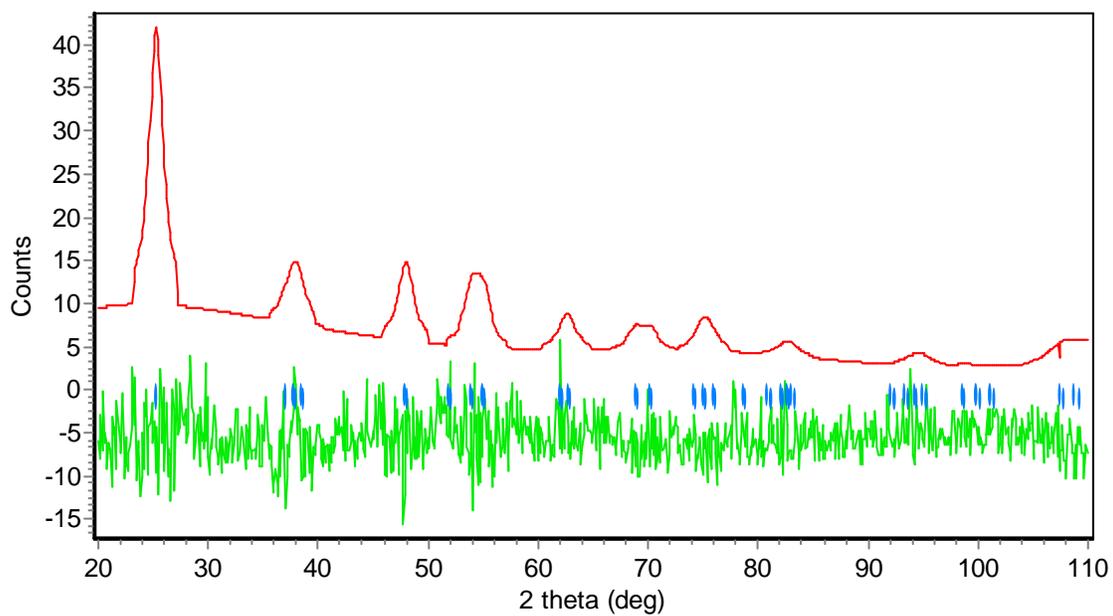




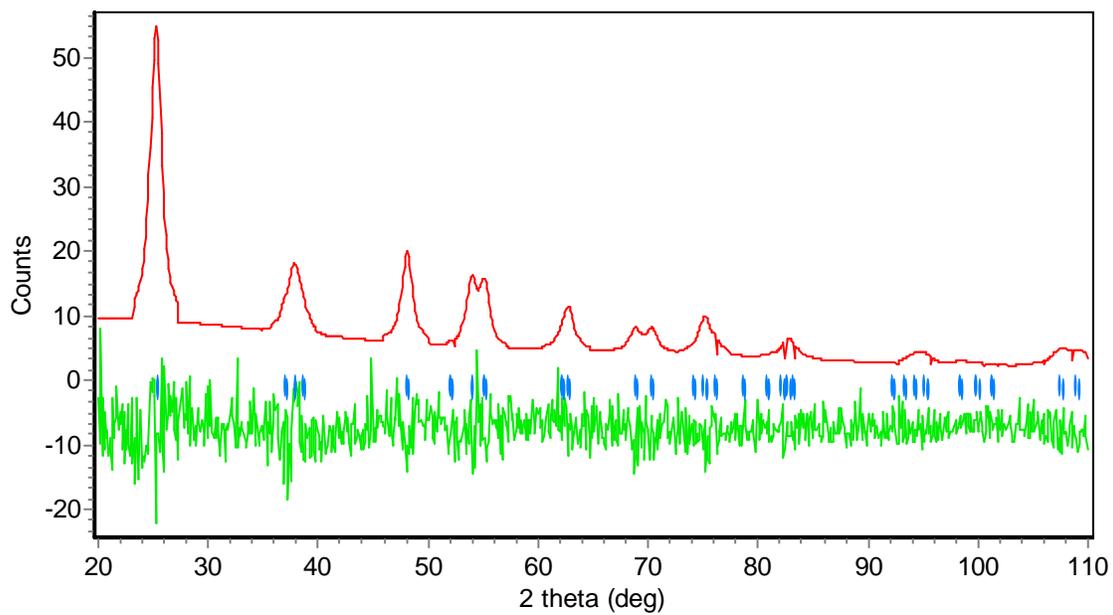


## APENDICE D

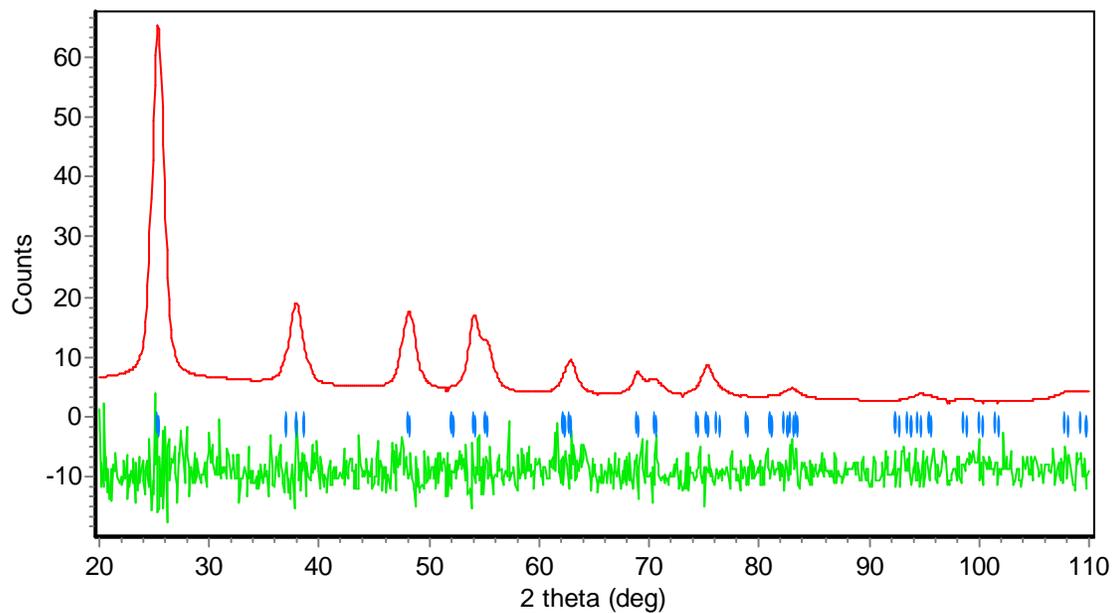
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-Fresca



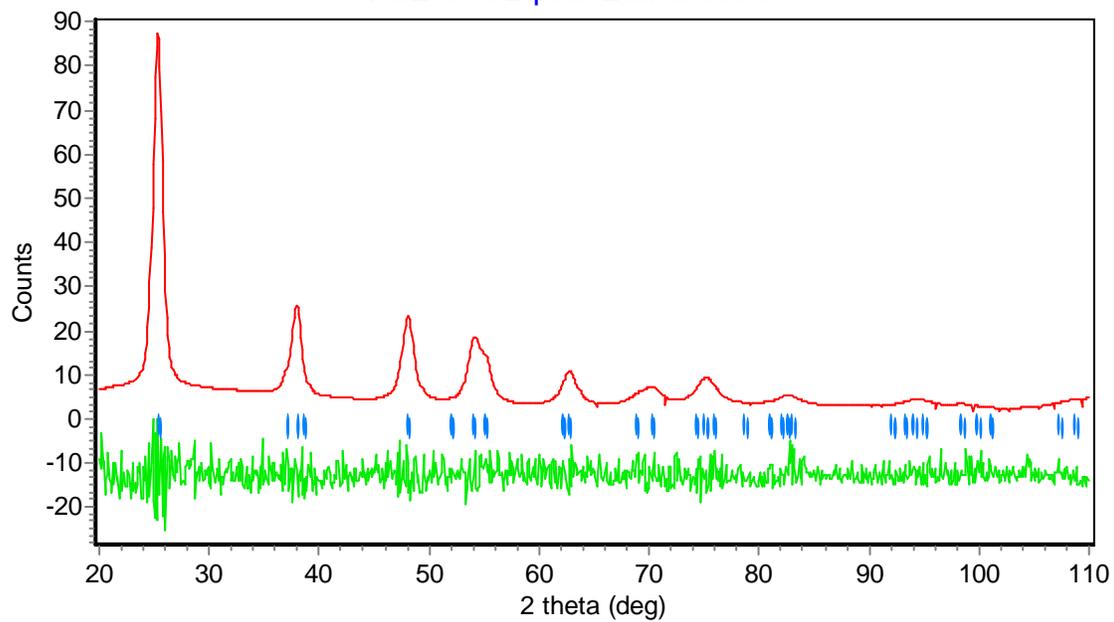
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-200C



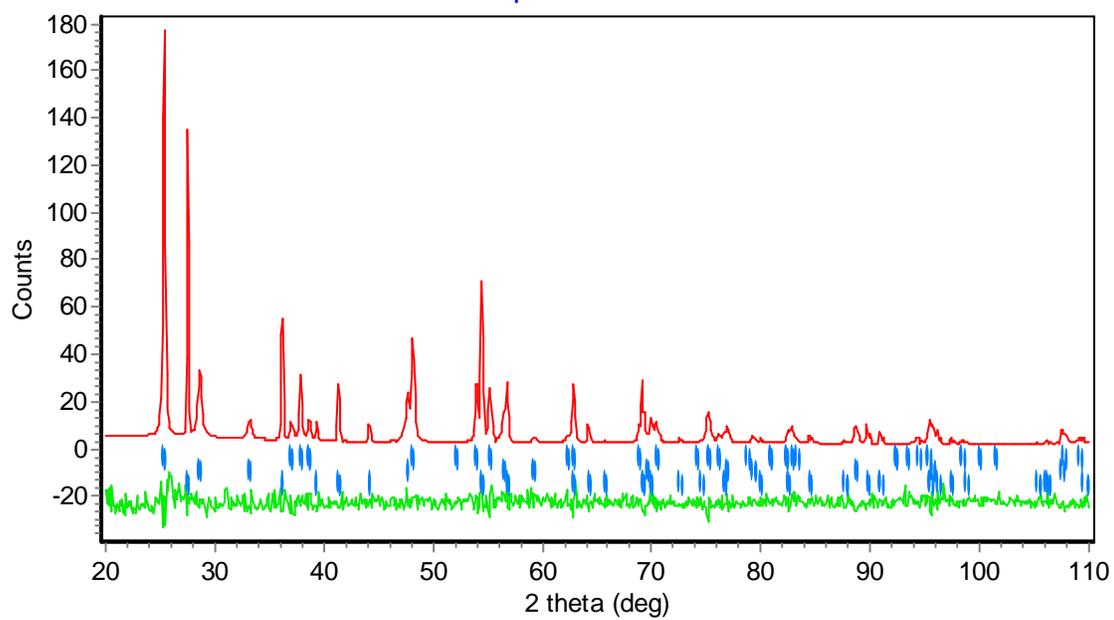
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-400C



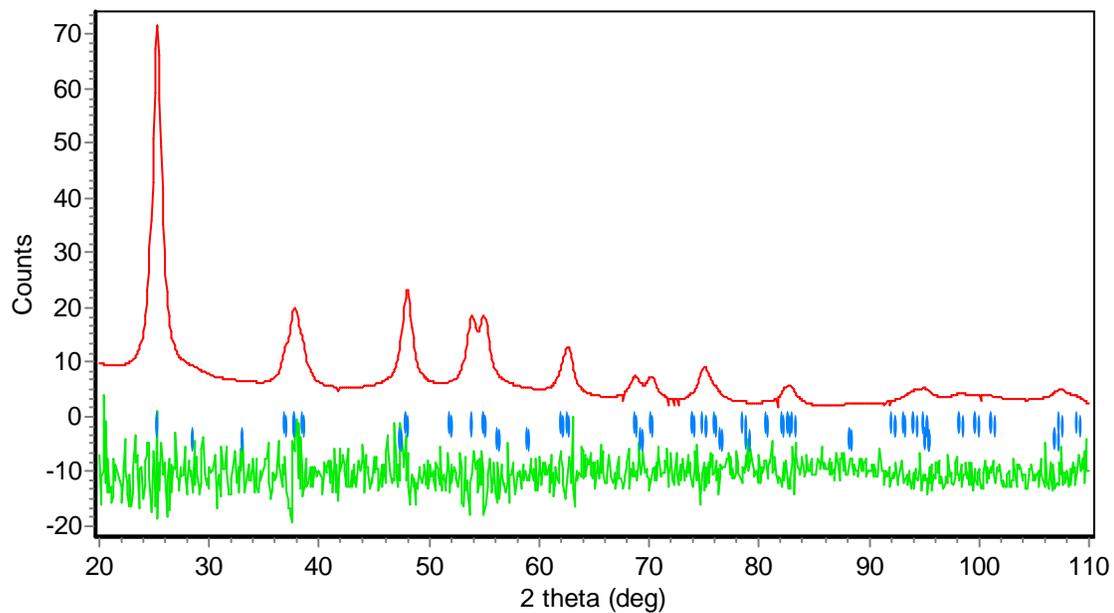
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-600C



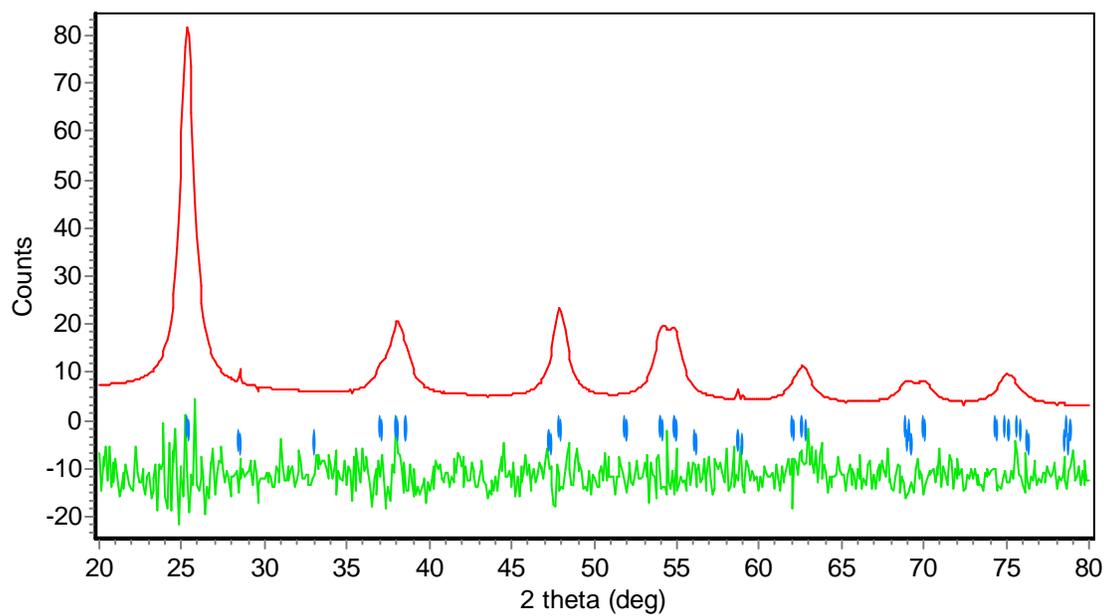
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-Etanol-800C



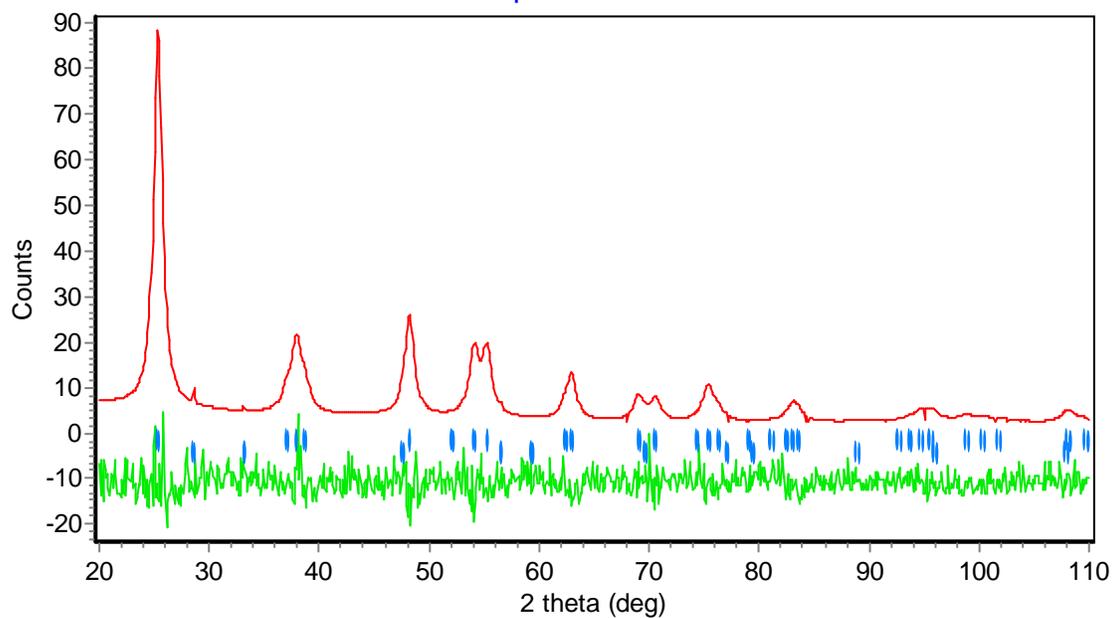
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-Fresca



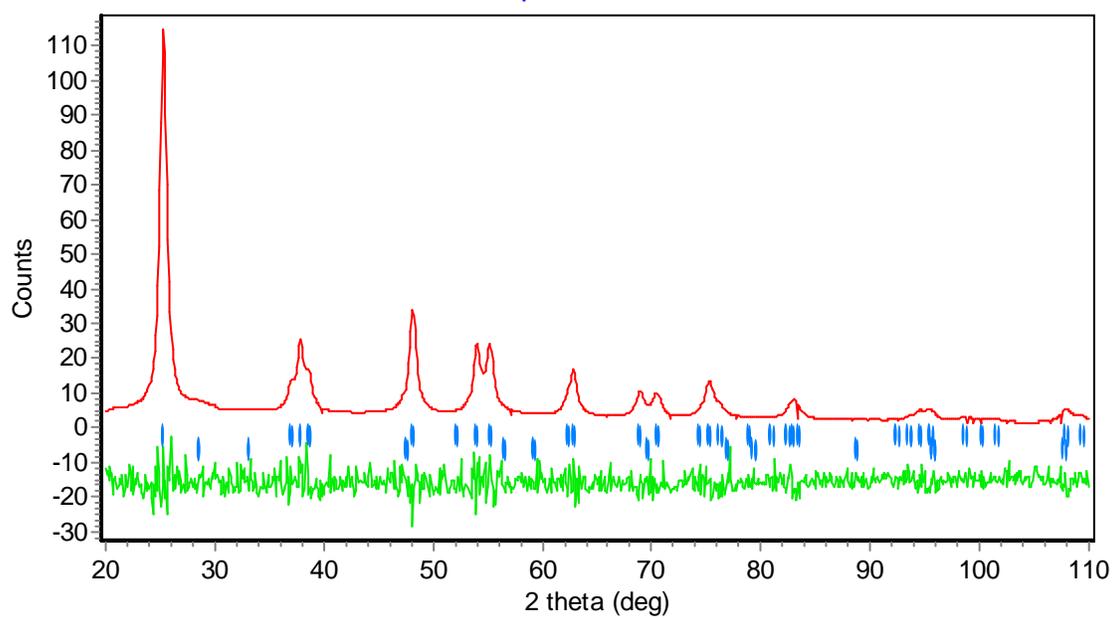
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-200C



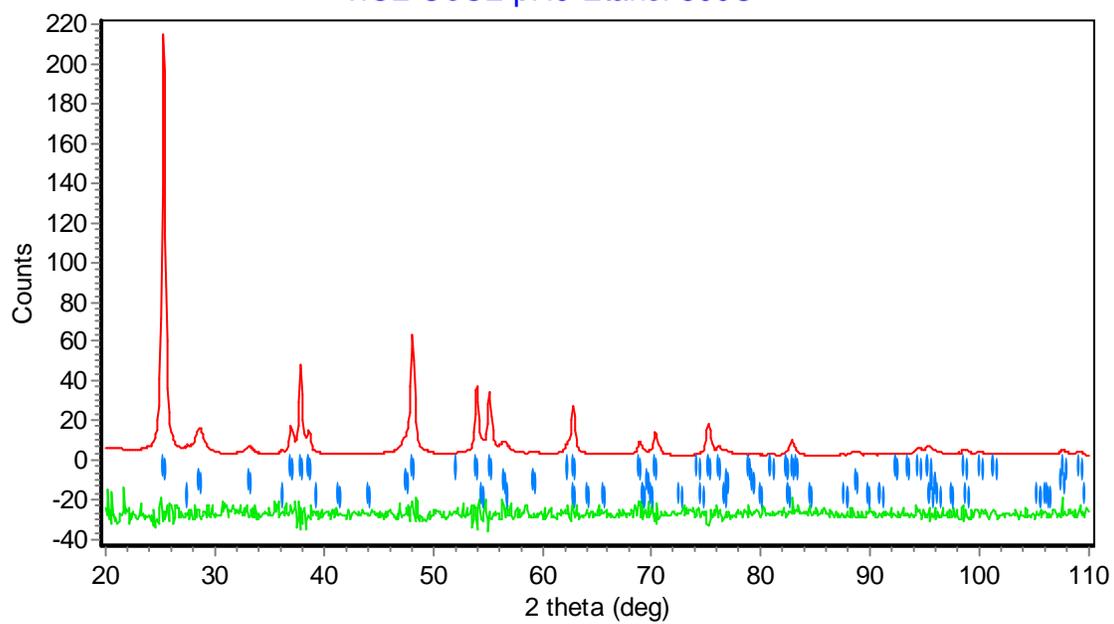
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-400C



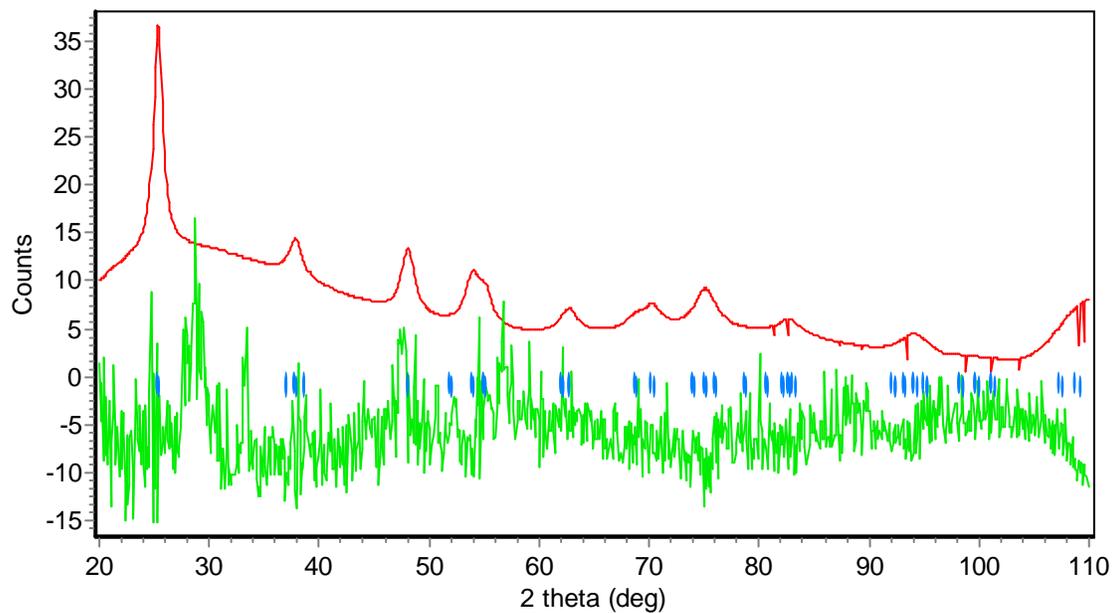
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-600C



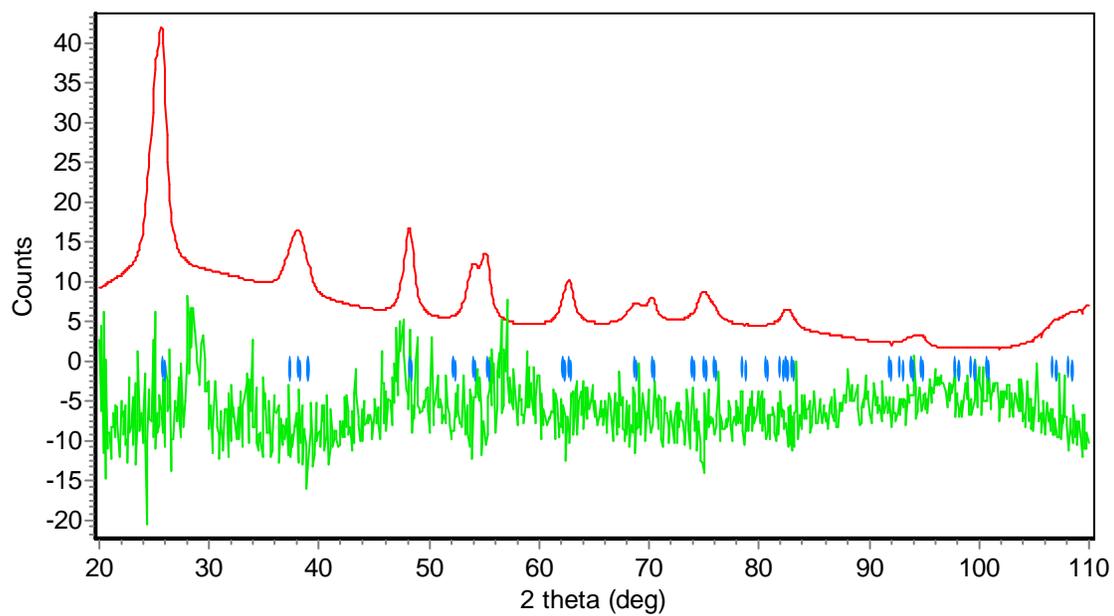
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-800C



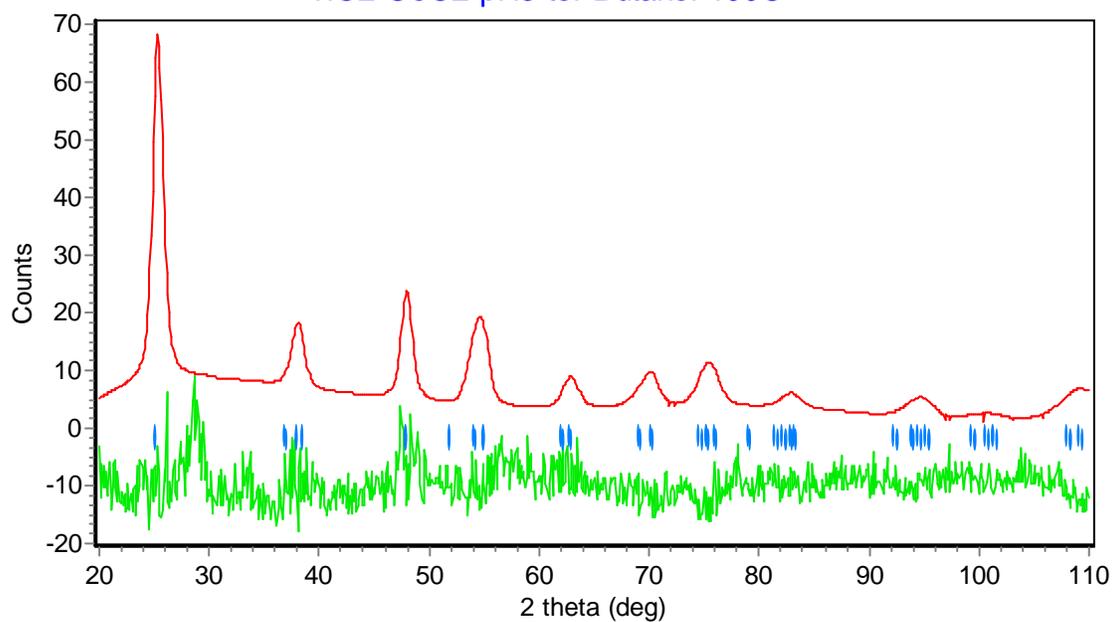
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-Fresca



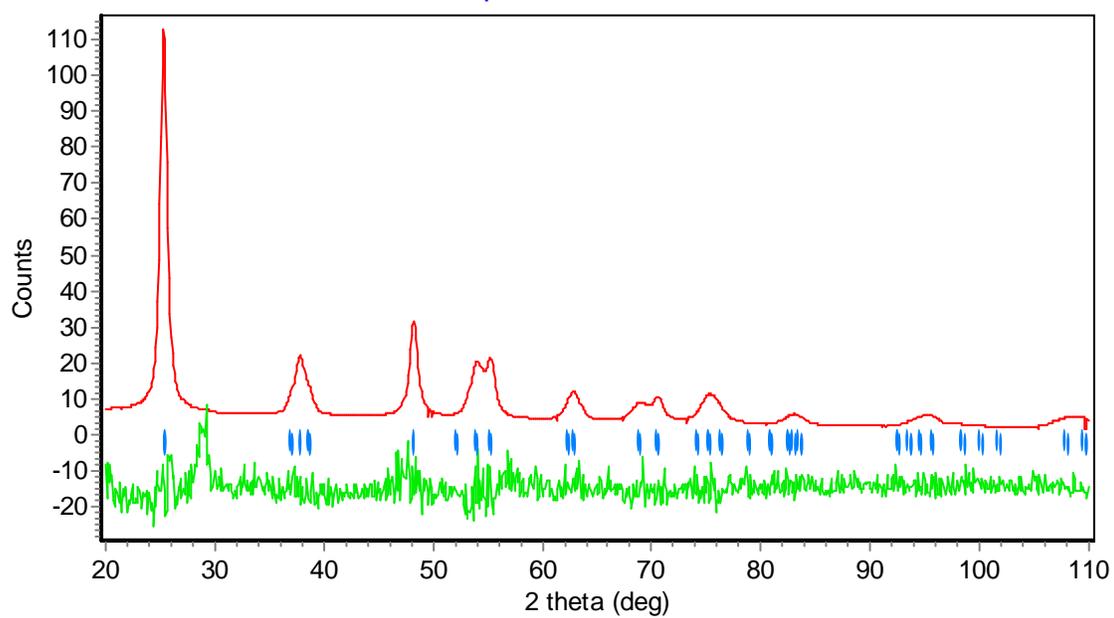
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-200C



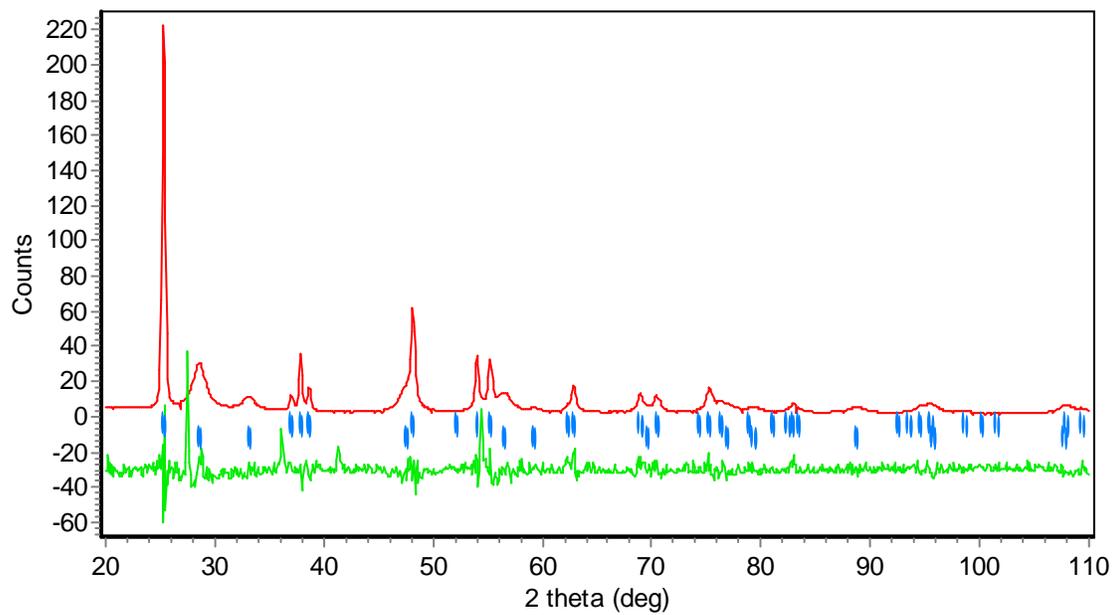
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-400C



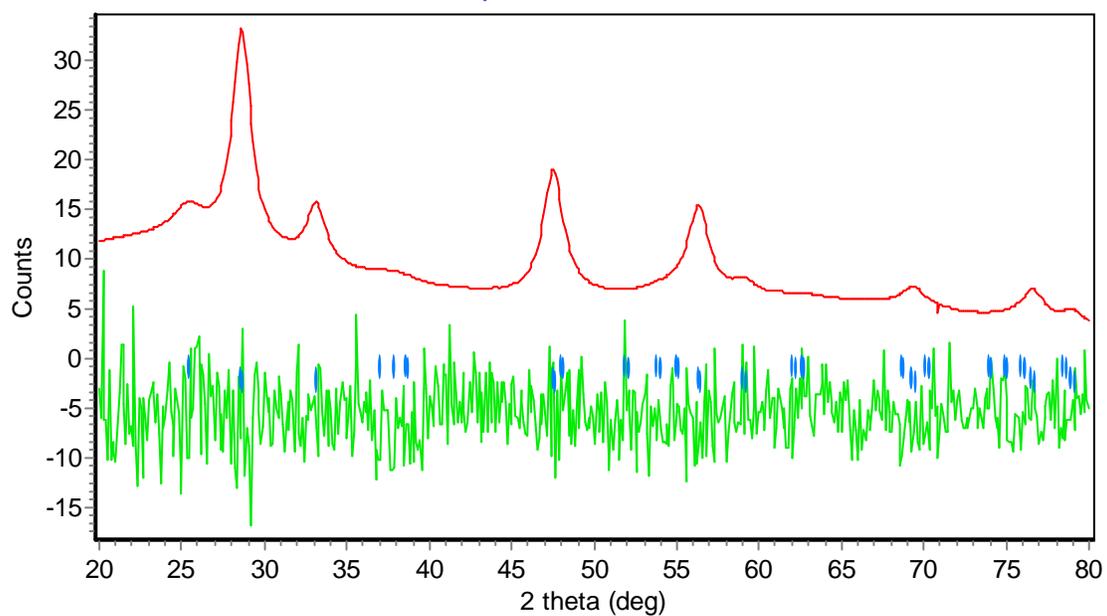
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-600C



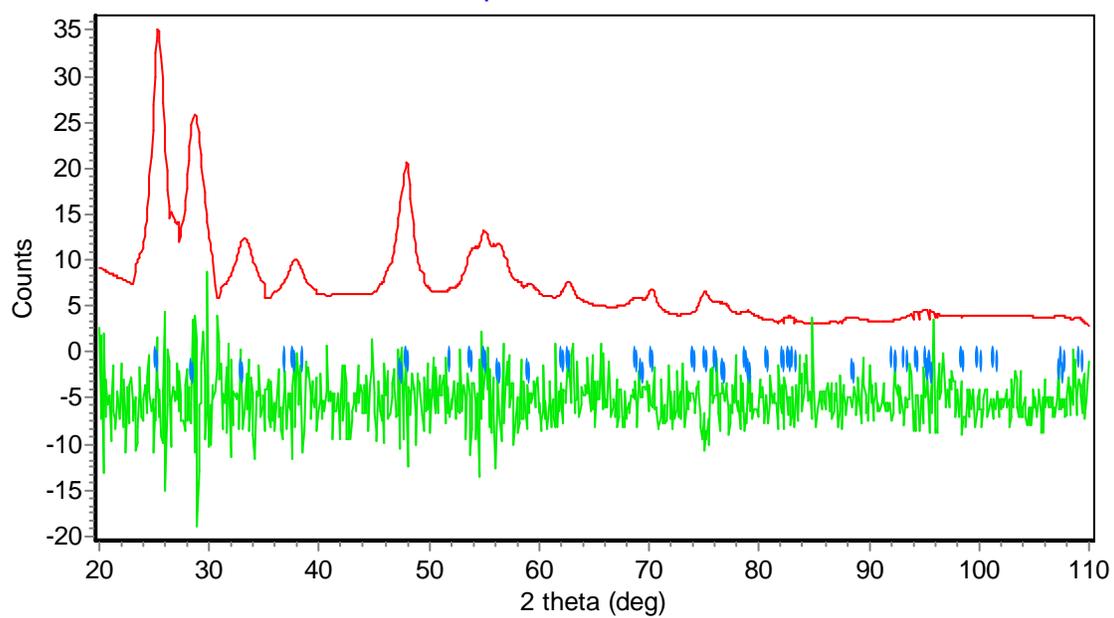
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH3-ter-Butanol-800C



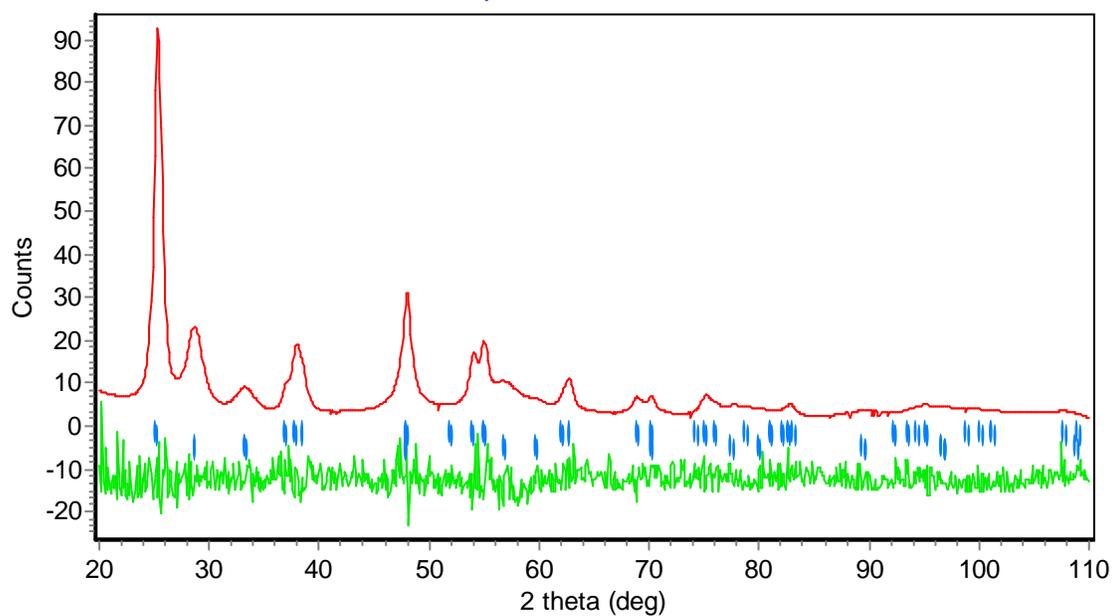
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-Fresca



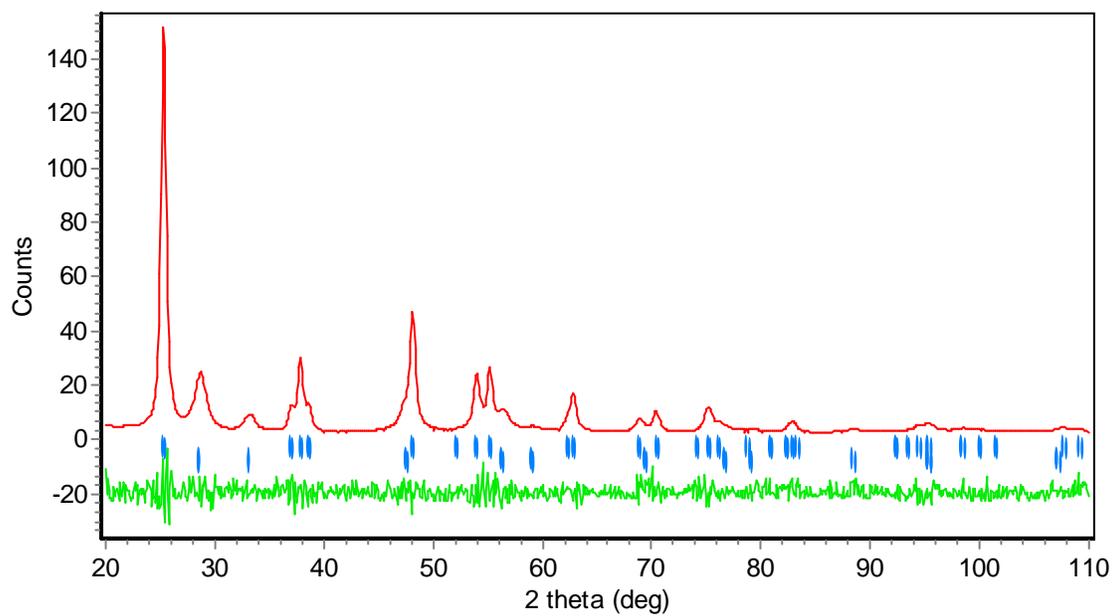
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-200C



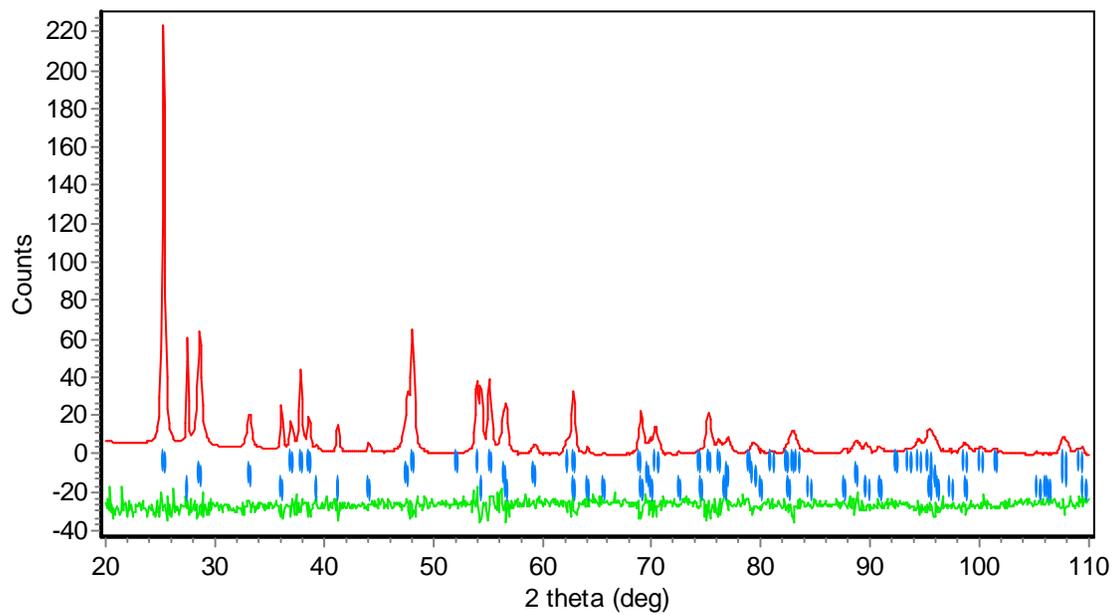
TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-400C



TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-600C



TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-800C



## APÉNDICE E

<b>TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-400°C</b> <b>(E<sub>g</sub>=2.883 eV)</b>		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.52780	34.8933
30	0.52700	34.8400
45	0.52215	34.5167
60	0.52000	34.3733
75	0.51160	33.8133
90	0.50372	33.2880
105	0.49148	32.4720
120	0.48409	31.9793
135	0.47810	31.5800
150	0.46704	30.8427
165	0.46190	30.5000
180	0.43755	28.8767

<b>TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-600°C</b> <b>(E<sub>g</sub>=2.850 eV)</b>		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.50486	33.3640
30	0.50218	33.1853
45	0.50125	33.1233
60	0.50049	33.0727
75	0.49654	32.8093
90	0.49255	32.5433
105	0.49124	32.4560
120	0.48926	32.3240
135	0.48320	31.9200
150	0.48297	31.9047
165	0.48052	31.7413
180	0.46881	30.9607

<b>TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-400°C</b> <b>(E<sub>g</sub>=3.1389 eV)</b>		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.52251	34.5407
30	0.51248	33.8720
45	0.50704	33.5093
60	0.50481	33.3607
75	0.50074	33.0893
90	0.49642	32.8013
105	0.47712	31.5147
120	0.47143	31.1353
135	0.45358	29.9453
150	0.44964	29.6827
165	0.42672	28.1547
180	0.42633	28.1287

<b>TiO<sub>2</sub>-pH9-Etanol-600°C</b> <b>(E<sub>g</sub>=3.1389 eV)</b>		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.52479	34.6927
30	0.52458	34.6787
45	0.52369	34.6193
60	0.52281	34.5607
75	0.52278	34.5587
90	0.52014	34.3827
105	0.51950	34.3400
120	0.51946	34.3373
135	0.50890	33.6333
150	0.50581	33.4273
165	0.49549	32.7393
180	0.49433	32.6620

<b>TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-400°C</b> (Eg=2.917 eV)		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.52188	34.4987
30	0.51280	33.8933
45	0.51226	33.8573
60	0.51007	33.7113
75	0.49623	32.7887
90	0.49154	32.4760
105	0.48314	31.9160
120	0.48229	31.8593
135	0.47965	31.6833
150	0.46261	30.5473
165	0.45536	30.0640
180	0.44260	29.2133

<b>TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-600°C</b> (Eg=2.952 eV)		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.52856	34.9440
30	0.52777	34.8913
45	0.52393	34.6353
60	0.52012	34.3813
75	0.51727	34.1913
90	0.51284	33.8960
105	0.49565	32.7500
120	0.49290	32.5667
135	0.48906	32.3107
150	0.47544	31.4027
165	0.43520	28.7200
180	0.43373	28.6220

<b>TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-400°C</b> (Eg=3.1589 eV)		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.51658	34.1453
30	0.51273	33.8887
45	0.50791	33.5673
60	0.50577	33.4247
75	0.50131	33.1273
90	0.49977	33.0247
105	0.49038	32.3987
120	0.47488	31.3653
135	0.46459	30.6793
150	0.46101	30.4407
165	0.44991	29.7007
180	0.42689	28.1660

<b>TiO<sub>2</sub>-pH9-ter-Butanol-600°C</b> (Eg=3.1389 eV)		
tiempo (min)	Absorbancia	[ppm]
0	0.52782	34.8947
15	0.49069	32.4193
30	0.48569	32.0860
45	0.48440	32.0000
60	0.48310	31.9133
75	0.47900	31.6400
90	0.47323	31.2553
105	0.46693	30.8353
120	0.46453	30.6753
135	0.44576	29.4240
150	0.43150	28.4733
165	0.39467	26.0180
180	0.38587	25.4313