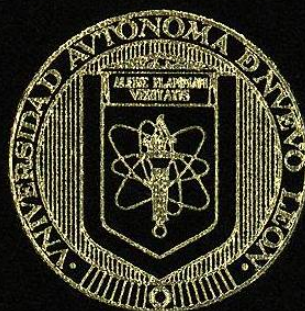


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



SINTESIS, CARACTERIZACION Y APLICACION
DE COMPUESTOS CERAMICOS DEL TIPO $M_2Ti_6O_{13}$
($M=Li^+, Na^+, K^+$) COMO AGENTES
FOTOCATALITICOS

POR

WENDY DE LOURDES ORTEGA LARA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ORIENTACION EN INGENIERIA CERAMICA

FEBRERO, 2003

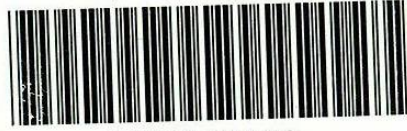
TM

Z5521

FCQ

2003

.07



1020148409

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



SINTESIS, CARACTERIZACION Y APLICACION
DE COMPUESTOS CERAMICOS DEL TIPO $M \cdot Ti_6O_{12}$
($M = Li^-, Na^-, K^-$) COMO AGENTES
FOTOCATALITICOS

POR

WENDY DE LOURDES ORTEGA LARA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ORIENTACION EN INGENIERIA CERAMICA

FEBRERO, 2003

314694

TM

25521

FCU

003

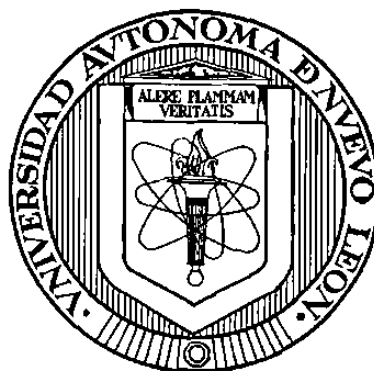
07



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**Síntesis, Caracterización Y Aplicación De Compuestos Cerámicos Del
Tipo $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Li^+, Na^+, K^+$) Como Agentes Fotocatalíticos**

Por

WENDY DE LOURDES ORTEGA LARA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Ingeniería Cerámica**

Febrero, 2003

**Síntesis, Caracterización Y Aplicación De Compuestos
Cerámicos Del Tipo $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Li^+, Na^+, K^+$)
Como Agentes Fotocatalíticos**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Leticia Torres Martínez
Director de Tesis

M. en C. Araceli Hernández Ramírez
Co-director de Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Evaluador de Tesis

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Subdirector de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

A *Dios*, mi creador y formador.....pues siempre estas en todo lo que siento, pienso y hago. Por que estos dos arduos años me has mostrado tu compañía, provisión, y protección. A ti que siempre estuviste presente cuando me encontraba sola, enseñándome que puedo confiar en ti... aun cuando no veía tierra firme, tu dirigías el barco por buen camino, *faro de mis ojos, roca firme en tribulación, mi refugio.....* a ti dedico esta tesis, por que no solo fuiste un *dulce protector*, sino también un *tierno amigo*.

A mi *Padre*, quien ha sido más que un modelo en la vida, es un verdadero honor vivir junto a ti y no solo eso, sino que seas mi padre. Me diste la oportunidad de aprender lo más importante de mi vida, *temer a Dios y guardar sus mandamientos*. Los retos que debemos afrontar a diario son muchas veces muy difíciles, pero tu vida demuestra que a pesar de todo, puedo triunfar. Tu me das la confianza terrenal de seguir mis metas, me alientas a conseguir lo que pienso con tus sabios consejos y amor, creas en mi un espíritu de lucha y entrega por mis convicciones. Gracias papi, sabes que te admiro y amo.....

A mi hermosa Madre, "muchas mujeres han hecho el bien, pero tu sobrepasas a muchas..." tu ejemplo y consagración a tu familia y a la gente que te rodea hace que te admire, si algo extraño son tus brazos cuando me siento triste. Me has dejado una meta difícil de lograr por que como mujer, esposa y madre has sabido conjugar un ser que sin lugar a duda ha sido uno de los ejes que mueven nuestra familia y la mantienen unida. Es por demás decir que te admiro y solo quisiera llegar a ser un poco de lo mucho que tu eres.... nunca olvides que mi corazón están las marcas de tu amor y mis raíces, te quiero mami.....

AGRADECIMIENTOS

Gracias *Cristhian, Hiram y Zury*, Queridos hermanos hoy culmina una pequeña etapa de mi vida en la cual ustedes han sido importantes, recordarles cuando me hacían falta, me daba fuerzas para continuar este camino.....se puede conseguir lo que te propongas!! Los quiero. Quiero compartir con ustedes algo que aprendí en este tiempo lejos de casa... No es tan importante que tan lejos estés de casa sino que tan cerca están de tu corazón. Y ustedes han estado muy cerca del mío.

Ivonne, Eduardo, Jearim y Bebe, ha sido una bendición tenerlos este tiempo cerca, me han hecho recordar tan gratos momentos de familia..... que Dios les siga bendiciendo...

Gracias a ustedes mis *amigas y amigos*, mencionar a unos cuantos sería inadecuado. Ustedes han hecho una gran labor conmigo, me dieron su amistad, lo cual me mantuvo aquí en este tiempo, muchas veces fungieron como mi familia, gracias por aceptarme tal y como soy, y por ayudarme cuando las necesito.

Aracely Hernández, sin duda, esta tesis no se hubiera culminado sin tu valiosa ayuda, gran parte de mis conocimientos los debo a ti, gracias por tu paciencia y preocupación.

Dra. Letty Torres, gracias por sus valiosos consejos y sobre todo por un ejemplo avasallador y constante de entrega en las cosas que persigue, por el apoyo que recibido así como presión y diligencia para sacar el trabajo.

Maestros, Compañeros y Amigos de CIDEMAC, hemos pasado momentos muy amenos, hicieron de las clases y el trabajo algo muy grato..... sus platicas enriquecieron mucho mi vida y mi desarrollo profesional. He aprendido nuevas maneras de trabajar, y expandir mi desarrollo como individuo, la convivencia solo se logra con la aceptación de las personas tal como son.

Dra. Tessy López y grupo de UAM-Iztapalapa por su colaboración tanto en artículos como en pruebas, y su gran calidez humana.

A los proyectos y becas (14 4494 - Conacyt) que se emplearon para la realización de este trabajo.

INDICE

Introducción	pp	1
Justificación		3
Objetivos Específicos		4
CAPITULO I		
Antecedentes		
1.1 Importancia de las Nuevas Tecnologías en la Descontaminación de Aguas		5
1.2 La Fotocatálisis como una alternativa En la contaminación de Efluentes		7
1.3 Compuestos con estructura Túnel, su utilización En la Fotocatálisis		8
1.4 Semiconductores		
1.5 Catálisis		
1.6 Fotocatálisis		13
1.7 Excitación y desexcitación. (cinética y termodinámica)		19
1.7.1. Aspectos Termodinámico		21
1.7.2. Aspecto Cinético		22
1.8 Fenómeno de Adsorción y Desorción		
1.8.1. Tipos de adsorción		22
1.8.2. Fotoadsorción-Fotodesorción		24
1.9. Retos de la Fotocatálisis		25
CAPITULO II		
Metodología		
2.1. Diversas Técnicas de Síntesis		
2.1.1. Método Cerámico		26
2.1.2. Método Sol-gel		26
2.1.2.1. Hidrólisis y Condensación de los alcoxidos metálicos		27
2.1.2.2. Factores que influyen en la síntesis de compuestos por el método sol-gel		29
2.2. Métodos de Caracterización		
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)		32
2.2.2. Análisis Térmicos (ATD-ATG)		33
2.2.3. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR)		33
2.2.4. Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (RD UV-Vis)		34
2.2.5. Análisis Textural (BET)		35
CAPITULO III		
Procedimiento Experimental		
3.1. Síntesis de Catalizadores		37
3.1.1 Síntesis de $M_2Ti_6O_{13}$, M=Na, Li y K por el método cerámico		38
3.1.2. Síntesis del Hexatitanato de Litio por Sol-Gel a pH 3 y 9		40

3.1.3. Síntesis del Hexatitanato de Sodio por Sol-Gel a pH 3 y 9	40
3.1.4. Síntesis del Hexatitanato de Potasio por Sol-Gel a pH 3 y 9	40
3.2. Caracterización	
3.2.1. Caracterización por Difracción de Rayos X	41
3.2.2. Caracterización por análisis térmicos	41
3.2.3. Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)	41
3.2.4. Caracterización por espectrofotometría Uv-Vis con reflectancia difusa	42
3.2.5. Estudios de Actividad Fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos	42
CAPITULO IV	
Resultados y Discusiones	
4.1 Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	43
4.1.1. Síntesis vía Estado Sólido	
4.1.2. Síntesis vía Sol-gel	
4.2 Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	61
4.2.1. Síntesis vía Estado Sólido	
4.2.2. Síntesis vía Sol-gel	
4.3 Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica del $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	82
4.3.1. Síntesis vía Estado Sólido	
4.3.2. Síntesis vía Sol-gel	
4.4 Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica comparativa de las fases en las cuales se obtienen los hexatitanatos de litio, sodio y potasio	103
4.4.1. Síntesis vía Estado Sólido	
4.4.2. Síntesis vía Sol-gel	
Conclusiones	126
Bibliografía	129
* Apéndices	133

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la calidad del agua potencialmente potable en el planeta (que suman entre aguas subterráneas, ríos y lagos el 0,637 %) se ha visto afectada por la contaminación, por lo que el hombre ha comenzado a preocuparse, ya que la demanda de esta es cada vez mayor.

El agua es un ecosistema natural que recibe constantemente, "sustancias extrañas" a su medio, las cuales se diluyen, o se filtran, a través de procesos naturales, cuando estas sustancias se exceden o modifican las relaciones propias del ecosistema se llaman contaminantes. Cuando la cantidad del contaminante es demasiado grande, para que los procesos naturales no se lleven a cabo, tal como poseer suficiente oxígeno disuelto en el agua el cual ayuda a controlar el equilibrio del sistema (llamado proceso de "autodepuración"), se dice entonces que se produce *la contaminación*.

Es preocupante el efecto que tienen *los desechos químicos producidos por el hombre*, los cuales han venido a formar parte de la vida diaria en el agua de consumo humano. Recientemente se han detectado en aguas de subsuelo concentraciones de solventes industriales, desperdicios de municiones, pesticidas y fumigantes para suelos, los cuales van incrementándose a medida que el hombre comienza a interactuar con el medio ambiente, y también debido a la inadecuada aglomeración de las poblaciones, como consecuencia del aumento desmesurado y sin control alguno de desarrollos industriales.¹

Debido a todo esto, hasta hace poco se ha estimulado la búsqueda de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales.

En años recientes, los nuevos métodos de purificación de agua se han encaminado a procesos en los cuales ocurre transferencia de fase de un contaminante (eg. de líquido a sólido tal como el carbón activado, o de un líquido a gas en el caso de trampas de aire de contaminantes volátiles) frente a procesos que involucran la destrucción química de un contaminante. La mayoría de contaminantes orgánicos o halo-orgánicos han sido poco estudiados para su posible degradación (mineralización parcial o completa) o su remoción de la fase

líquida. Por lo anterior, claramente los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos en las interfaces resultan de enorme importancia.

Debido a que el rompimiento y formación de enlaces de compuestos contaminantes requieren energías que van desde los 200 a los 500 KJ/mol (de 2 a 5.2 eV), se han estudiado diferentes métodos no convencionales para descomponer este tipo de compuestos. Dentro de estos métodos están los procesos de degradación oxidativa (métodos catalíticos y fotocatalíticos).²

La fotocatalisis es uno de los métodos que puede utilizarse en la degradación de contaminantes, en algunos casos, hasta una completa mineralización, con el empleo de luz y un semiconductor, llevándose a cabo tanto en el agua como en el aire. Este método es uno de los más innovadores en la actualidad, ya que aprovechando las propiedades de los semiconductores para ser activados con el solo hecho de irradiarlos con luz, podemos degradar compuestos orgánicos presentes en agua.

Estos materiales cerámicos semiconductores, son polvos inertes y reciclables, que pueden ser reutilizables, pues su función es ser canalizadores de energía. Esta energía transformará los contaminantes en otros agentes menos tóxicos y nocivos, de aquí se desprende la importancia del estudio de nuevos materiales y su utilización en la descomposición de contaminantes en aguas.

Unos de los compuestos pioneros en el estudio de la fotocatalisis ha sido el Dióxido de titanio, obteniéndose excelentes resultados en la degradación de contaminantes orgánicos; recientemente se han estudiado una familia de compuestos prometedora $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (M= átomo de alcali-metal y $n=6$), propuesta por el grupo de Inoue, donde este compuesto participa en la descomposición fotocatalítica de agua, interesándonos su actividad catalítica para este estudio.

En este trabajo se sintetizaron tanto por el método cerámico y por sol-gel los compuestos del tipo $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ donde M=Li, Na, K, caracterizándolos por diferentes técnicas analíticas como DRX, ATG-ATD, FTIR, Adsorción de Nitrógeno, y UV-Vis (RD), para después probarlos como agentes fotocatalíticos, en la degradación de 2,4-dinitroanilina en solución acuosa.

JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de la investigación y tecnología con respecto a las aguas de desecho es tema de enorme importancia que aqueja a nuestra creciente sociedad, el cual va encaminado al estudio de métodos que permitan la reutilización de las aguas de desecho. La fotocatalisis como nuevo método alternativo para la descontaminación de aguas tiene retos por ser descifrados, en primer lugar encontrar materiales que presenten actividad fotocatalítica así como el estudio de los mecanismos y de todos los parámetros diferentes que se pueden presentar en una fotodegradación. La actividad fotocatalítica que presenta el hexatitanato de sodio en la descomposición de agua, resulta muy interesante para estudios en la degradación de compuestos orgánicos en aguas contaminadas. Se estudiarán compuestos de esta familia ($M_2Ti_6O_{13}$, $M=Na^+, Li^+, K^+$) para observar la conducta de estos. Se busca que este trabajo arroje resultados en cuanto a la afectación del compuesto al ser sintetizado por los métodos tradicional y sol-gel, así como el comportamiento de la actividad fotocatalítica que presenta esta familia de hexatitanatos.

OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Determinar las propiedades fotocatalíticas de algunos compuestos cerámicos del tipo $M_2Ti_nO_{2n+1}$ (M= Metal alcalino y $n=6$) preparados vía método cerámico y sol-gel en la degradación de compuestos orgánicos nitrogenados y/o halogenados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar compuestos del tipo $M_2Ti_nO_{2n+1}$ (M= Metal alcalino y $n=6$) por dos vías, estado sólido y sol-gel.
- b) Caracterizar los compuestos mediante difracción de rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATG-ATD), Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Textural (BET).
- c) Obtener datos de actividad catalítica de los compuestos en la degradación de sustancias orgánicas.

HIPÓTESIS:

- a) El área superficial es uno de los factores que influyen en la actividad de un catalizador, por lo cual se espera que con el método sol-gel se obtengan mayores áreas superficiales, y entonces favorezca la actividad fotocatalítica.
- b) Estas propiedades se creen que son debidas al tipo de estructura cristalina que presentan, dado los estudios de fotodegradación realizados anteriormente en estos compuestos.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES:

1.1 IMPORTANCIA DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS EN LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS.

Actualmente el sector industrial ha tenido que controlar las concentraciones de contaminantes que arrojan a los afluentes de desecho. Diversos grupos de investigación se han dedicado a buscar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas, métodos efectivos y económicos que permitan satisfacer los requerimientos de las nuevas regulaciones en el saneamiento de agua.

Los agentes químicos producidos por el hombre pueden ser removidos del agua de uso humano por medio de diferentes rutas. Entre los métodos físicos se encuentran: filtros de carbón activado, ósmosis inversa y destilación, los cuales por separado no pueden eliminar del todo estos desechos.³

El *carbón activado* funciona como una "esponja química", adsorbiendo compuestos químicos por la afinidad natural del carbón. Esto hace del método una alternativa para remover algunos compuestos del agua. Estos compuestos son retenidos en un filtro, el cual es reemplazado regularmente. Los filtros de carbón activado son utilizados también para la remoción en problemas de olor y sabor, pero no eliminan nitratos o bacterias.

El proceso de *ósmosis inversa*, es la aplicación de presión en agua forzándola a pasar a través de una membrana semipermeable. Las moléculas de agua, que son relativamente pequeñas, pasan a través de la membrana. Muchos de los contaminantes son moléculas más grandes lo cual hace que queden retenidas y no pasen por la membrana.

El proceso de *destilación* involucra el calentamiento de agua hasta su evaporación, recolectándola y condensándola. Los contaminantes que tengan puntos de evaporación más elevados se remueven más fácilmente con este proceso. Con la evaporación del agua también decrecerá la concentración de compuestos químicos con puntos de fusión más bajos que el agua. Aquellos compuestos con puntos de evaporación cercanos al del agua, como compuestos orgánicos volátiles,

se evaporan junto con el agua y cuando condensan no pueden ser fácilmente removidos mediante este método de destilación. Algunos equipos de destilación ocupan filtros especiales para el caso de este tipo de contaminantes.

La degradación de compuestos aromáticos halogenados puede llevarse a cabo por medio de procesos microbiológicos, químicos, fotoquímicos y fotocatalíticos.

Los métodos de *degradación microbiológicos* consisten en poner en contacto los compuestos aromáticos en medio acuoso con microorganismos anaerobios o aerobios en un reactor de lote, en donde los microorganismos deben aclimatarse a los contaminantes. Estos usan los contaminantes dentro de sus funciones biológicas, degradándolos a sustancias menos nocivas. Tales procesos de degradación son muy lentos por lo que se requiere de tiempos de incubación y tiempos de reacción muy prolongados. Young Ku y cols., hicieron biodegradaciones de diferentes clorofenoles y observaron que no existía una mineralización total de los compuestos, sino que detectaron diversos productos intermediarios que indican una degradación parcial. ⁴

La degradación por *métodos químicos* como la oxidación por medio de permanganato de potasio (KMnO_4) ó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) consiste en poner en contacto la solución acuosa del compuesto aromático y añadir el oxidante en exceso para efectuar reacciones químicas de degradación.

La *ozonólisis* es otro de los métodos químicos que ha sido estudiado para oxidar sustancias, en el cual se agrega ozono en fase acuosa que es irradiado por una fuente intensa de luz UV. La luz activa en el oxidante genera radicales oxidrilo-hidroxilo los cuales atacan a los compuestos orgánicos halogenados hasta su completa mineralización.

En años recientes, la búsqueda de nuevos métodos de purificación de agua se ha encaminado a utilizar procesos en los cuales ocurre transferencia de fase de un contaminante (eg. de líquido a sólido tal como el carbón activado, o de un líquido a gas en el caso de trampas de aire de contaminantes volátiles) frente a procesos que involucran la destrucción química de un contaminante. La mayoría de contaminantes orgánicos o halo-orgánicos han sido poco estudiados para su posible degradación (mineralización parcial o completa) o su remoción de la fase líquida. ⁵⁻⁷

Las *reacciones fotoquímicas* en ecosistemas acuáticos han despertado un gran interés. Las aguas marinas y no marinas consisten de una mezcla compleja de materiales tanto orgánicos e inorgánicos disueltos, así como los substratos biológicos y agregados coloidales. La exposición de cada uno de estos compuestos a la luz solar permite una gran variedad de reacciones químicas y fenómenos físicos, donde el sol no es solo la fuente de luz sino la energía que suple una gran variedad de fotoreacciones en el ambiente.⁸

Degradación fotoquímica es aquella en donde se hace irradiar luz a una solución acuosa con un compuesto determinado, procurando que el rango de luz utilizada sea absorbida por este compuesto. Lo que hace que esta técnica sea muy selectiva.

La *Fotocatálisis* consiste en poner en contacto al compuesto orgánico e inorgánico en una solución acuosa o en fase gaseosa con un catalizador el cual tiene propiedades semiconductoras, este sistema se irradia con luz visible o UV, el cual, una vez "activado" puede ser capaz de oxidar los compuestos hasta su completa mineralización.^{9,10}

Por lo anterior, los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos en las interfaces resultan de enorme importancia.

1.2 LA FOTOCATÁLISIS COMO UNA ALTERNATIVA DE DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES

La fotocatalisis heterogénea mediante óxidos semiconductores es un método propuesto para el tratamiento de aguas residuales. Por esta técnica muchos compuestos orgánicos pueden degradarse a compuestos no tóxicos tales como el dióxido de carbono, agua y ácidos minerales.^{11,12}

Los principios básicos de las reacciones redox fotocatalizadas han sido investigadas extensamente, pero la investigación aplicada para el desarrollo de estos sistemas es todavía insatisfactoria. No hay acuerdos todavía acerca de los parámetros que se deben medir para la comparación correcta de los diferentes sistemas fotocatalíticos. Aunque la aplicación de la fotocatalisis en el tratamiento de agua y aire es efectiva para el saneamiento de contaminantes con bajos niveles de concentración, su efectividad en procesos de residuos a gran escala aún enfrenta un gran reto.^{13,14}

Unos de los compuestos más utilizados para este propósito es el Dióxido de Titanio, el cual ha resultado un excelente fotocatalizador en la degradación de

compuestos orgánicos.¹⁵⁻¹⁷ Recientemente se ha reportado que sucede fotodegradación bajo irradiación de luz visible en soluciones con dispersiones de TiO_2 , la cual lleva a los compuestos a la completa descomposición con formación de CO_2 .¹⁸

Comparado con la degradación fotoquímica, el método de degradación fotocatalítica parece ser una técnica suave que requiere condiciones de baja temperatura y presión, además tiene las siguientes ventajas: se observa la destrucción completa de contaminantes orgánicos en pocas horas, este proceso parece evitar la formación de productos cíclicos, además se logra la mineralización completa de los compuestos hasta CO_2 y agua.

El proceso requiere de catalizadores baratos e inoocuos, si los residuos sólidos son importantes se requiere de un pre-tratamiento de modo que los residuos de sustancias pasen al medio acuoso.

Se han estudiado diversos sistemas que prometen tener una buena actividad tales como TiO_2 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, BaTi_4O_9 y $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{40}$ ¹⁹, donde solo el BaTi_4O_9 ha demostrado tener propiedades fotocatalíticas en la descomposición de agua, además de estos se están efectuando estudios fotocatalíticos con $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$.^{20, 21} Por otra parte se ha estudiado el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, de los cuales el último de ellos muestra una importante actividad fotocatalítica²²⁻²⁴.

1.3 COMPUESTOS CON ESTRUCTURA TUNEL, SU UTILIZACIÓN EN FOTOCÁTALISIS

El grupo de Inoue²³ propone una serie de compuestos con propiedades fotocatalíticas tipo Wadsley-Andersson, para el desarrollo de nuevos semiconductores con la fórmula química $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (donde $n=6$, M = átomo de álcali-metal), que tienen la capacidad de involucrar la descomposición fotocatalítica del agua para producir H_2 y O_2 . Uno de los compuestos perteneciente a esta serie es el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

La estructura que forma este titanato son octaedros de titanio TiO_6 unidos por los vértices con los oxígenos, formando enrejados de túneles cerrados. Según el grupo de Inoue, el tipo de arreglo cristalino es el responsable de las propiedades fotocatalíticas que presenta.²⁵ Fig. 1.1 y 1.2.

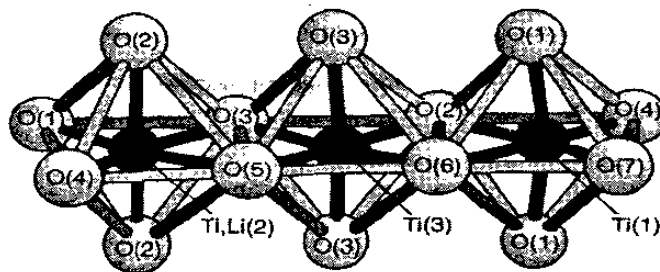


Fig. 1.1 Arreglo octaédrico en la formación de trímeros

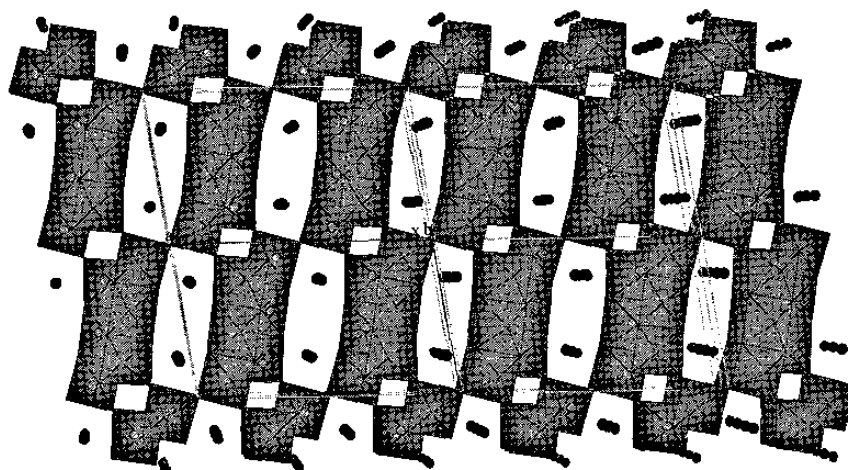


Fig. 1.2 Trímeros formando estructuras tipo túnel.

Debido a esto se espera que estos hexatitanatos sean prometedores como agentes fotocatalíticos.

El diagrama de fases fue elucidado a principios de los 60's por Plumley Orr, (Fig. 1.3.), siendo isoestructural a un titanato de bario y litio ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$) estudiado por Dussarrat y col. (1997)²¹, en donde se reporta el estudio de la estructura cristalina por difracción de monocristal. El arreglo cristalino se acomoda formando trímeros de octaedros, que comparten esquinas con otros trímeros formando capas paralelas al plano *ac*. Entre estas capas se forman huecos infinitos con un arreglo en zigzag que corre por la cara paralela *b*, los átomos de Ba se encuentran dentro de estos túneles. La estructura es descrita por el empaquetamiento cúbico. El litio y titanio se encuentran en los intersticios entre las capas compactas. El bario se coordina con once átomos de oxígeno. Se encontró que los octaedros de titanio están muy distorsionados.

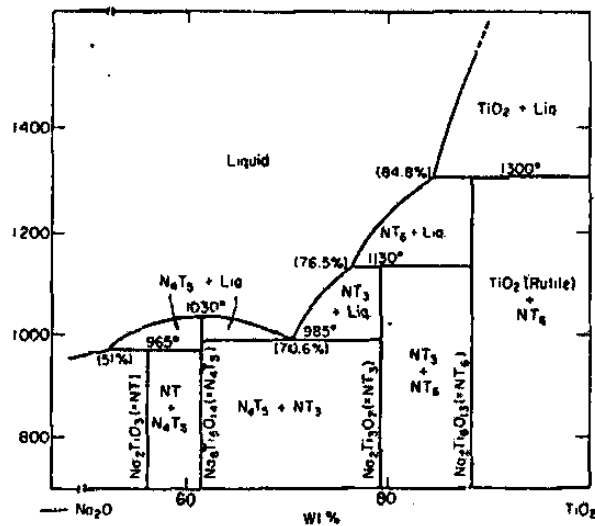


Fig. 1.3 Sistema Na₂O-TiO₂

Este compuesto presenta conductividad al parecer electrónica, lo cual indica que puede ser utilizado como semiconductor.²⁰

El hexatitanato de potasio, el cual presenta una estructura cristalina igual a la de su homólogo de sodio, fue obtenido como precursor del compuesto H₂Ti₆O₁₃ para estudios de conducción de protón y sintetizado por Estado Sólido.²² No se ha encontrado que este compuesto haya sido sintetizado anteriormente por el método Sol-gel.

En 1990, se realizaron estudios acerca del hexatitanato de sodio por el grupo de Inoue y col.²³, en donde se emplearon compuestos con la fórmula química M₂Ti_nO_{2n+1} (M= Na, K, Rb y n=2,3,4,6) los cuales fueron impregnados de óxidos en la descomposición de agua asistida por luz de Xenón. Se soportó Ru donde la actividad fotocatalítica aumentó de acuerdo a Na>K >Rb (n=6). También fueron sintetizados compuestos tipo Na₂Ti₃O₇ con estructura en zigzag, obteniéndose mejores resultados para aquellos que tenían estructura túnel²³. Fig. 1.4 Se encontró que el compuesto Na₂Ti₆O₁₃ asociado con óxido de rutenio presentó no solo la más alta actividad sino también la mejor capacidad de producción estequiométrica de H₂ y O₂. En estos catalizadores, los iones de Ru fueron intercalados por iones Na que se comportaron activos por oxidación más que por reducción. Los espectros de fotoelectrón de rayos X mostraron que los estados oxidados de rutenio son análogos

al óxido de rutenio las cuales son las especies activas. Se presenta una mayor actividad para el hexatitanato de sodio que para los demás compuestos con metales alcalinos, y esto asociado con el enrejado de octaedros de TiO_6 que forman la estructura de túneles. El efecto que presentan los iones alcalinos en la intercambiabilidad con iones rutenio cuando hay absorción de luz, el fenómeno fue explicado en términos de la distorsión de la red huésped debido al incremento del tamaño de iones metal-álcali.²³

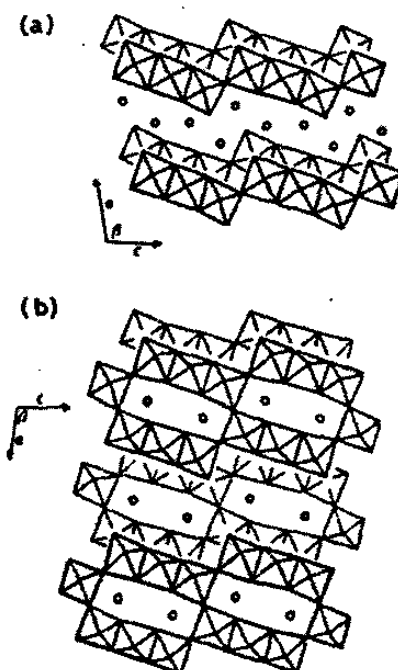


Fig. 1.4 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Estructura tipo túnel
(b) $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ Estructura en capas

Estos autores reportaron desde la universidad de Nacaoka (1994), Japón²⁴, el uso niobiatos y titanatos con estructuras túneles impregnados con varios metales como Ni, Co, In, Pt, Rh Ir, y Fe los cuales fueron sujetos posteriormente a un tratamiento de reducción y oxidación a diferentes temperaturas mostrando una mayor actividad cuando se impregnan con rutenio.

En 1999, Inoue reportó el estudio de las propiedades fotocatalíticas, el comportamiento de los radicales superficiales producidos por irradiación UV y la actividad fotocatalítica para la descomposición de agua. Se sintetizaron compuestos con la fórmula $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ donde (M=Na, K, Rb, Cs) estas muestras impregnadas con dióxido de rutenio presentan muy buena actividad fotocatalítica. Se correlacionó los

radicales O⁻ y la actividad fotocatalítica, indicando que los radicales O⁻ trabajan como sitios vacíos en la reacción de fotocatalisis, y tienen la habilidad de separar las cargas foto excitadas reflejando la actividad fotocatalítica de acuerdo al incremento en M de M₂Ti₆O₁₃.²⁵

Recientemente Binti Y. y col., realizaron la síntesis hidrotermal del hexatitanato de potasio que se analizó por XRD, SEM, TEM y análisis termal obteniéndose fibras tratadas a una temperatura de 1273°K, Fig. 1.5, estas fueron impregnadas con rutenio mostrándose que las obtenidas con el método hidrotermal resultaron más activas que las sintetizadas por estado sólido.²⁶

El hexatitanato de sodio también ha sido estudiado como fibras para elevar la resistencia mecánica de algunos materiales²⁷, como conductores sólidos de iones alcalinos²⁸, como compositos de titanato antimicrobial²⁹, así como titanatos y niobiatos con estructuras túneles en la descomposición del agua.³⁰

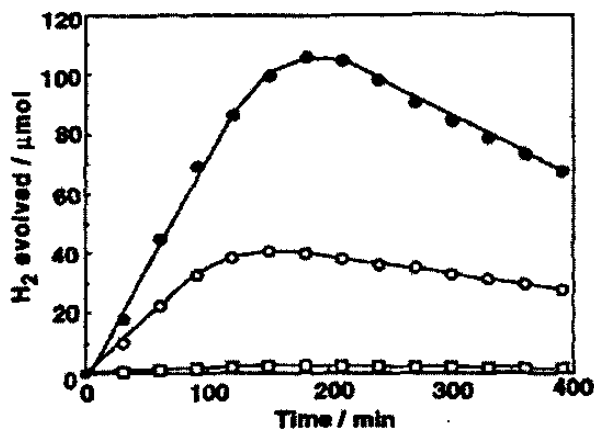


Fig. 1.5 Evolución del hidrógeno respecto al tiempo de descomposición de varios óxidos de Ru (O)ht-sub-KTO (S5); (●) ht-super-KTO (S8), (□)ss-KTO(S10). Condiciones de rxn: 0.3g catalizador; 500cm³;lamp Hg alta P (400W).

saltos en materiales semiconductores si posee la energía necesaria para suministrar al electrón en su salto a la banda de conducción. Ver Figura 1.6

Al saltar los electrones a la banda de conducción, dejan espacios desocupados, conocidos como *huecos*. Los semiconductores tienen casi siempre mucho menor conductividad eléctrica que un metal, debido a la concentración limitada de electrones libres y huecos y, además depende enormemente de la temperatura, la cual aumenta con gran rapidez al incrementarse esta, ya que la probabilidad de la excitación térmica se incrementa con la temperatura. La excitación también estará en función del tamaño de la banda de energía prohibida. De hecho, la banda de energía prohibida depende del grado en el que los orbitales moleculares del compuesto estén separados u esparcidos. Al saltar los electrones a

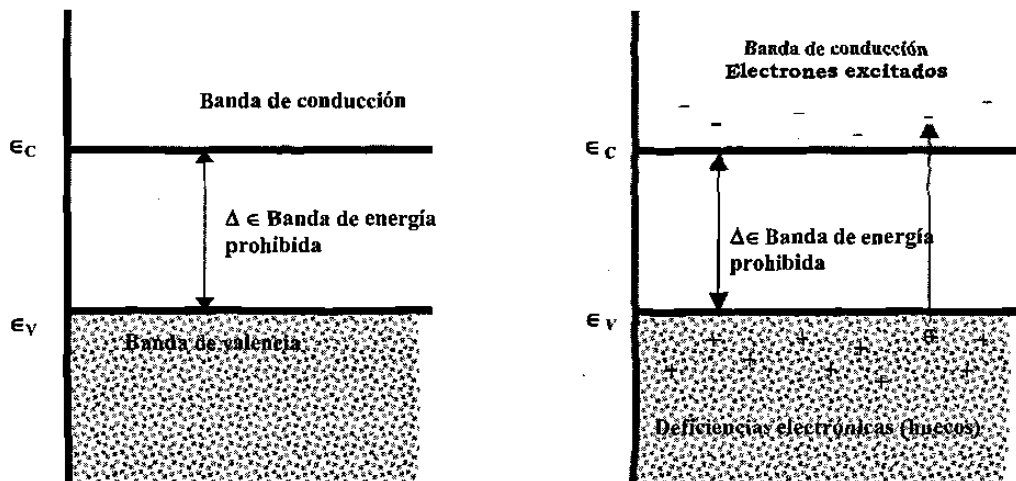


Fig. 1.6 Promoción electrónica en un semiconductor.

la banda de valencia, dejan espacios desocupados, estos son conocidos como huecos (estado vacante en un enlace por par de electrones), estos huecos tienen libertad para moverse y actúan como portadores de carga positiva aunque son, en realidad, ausencias de una carga negativa. Este concepto es en muchos casos similar al de una vacancia en un cristal. En un semiconductor intrínseco, el número de huecos es igual al número de electrones de conducción. Cuando hay un campo eléctrico aplicado, los electrones se mueven en una dirección y los huecos en la dirección opuesta. Gracias a este fenómeno se puede hablar de conducción eléctrica mediante huecos. La excitación electrónica de una molécula depende de las reglas de selección y principalmente del cambio del momento dipolar, μ_{if} , cuando se

efectúa una interacción con la radiación electromagnética y hace que se lleve a cabo una transición desde un estado inicial "i" al estado final "f".

La probabilidad para que se lleve a cabo una transición electrónica puede ser calculada utilizando la Teoría de Perturbaciones de la Mecánica Cuántica. Esta teoría nos indica que la probabilidad es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud del campo de la radiación (E_0) y al cuadrado de la transición del momento dipolar $|\mu_{if}|$.

$$P \propto E_0^2 |\mu_{if}|^2$$

Mientras que el campo de radiación puede ser controlado variando la intensidad de luz, el momento dipolar de transición es una propiedad intrínseca de la estructura molecular.³³⁻³⁵

1.5 CATÁLISIS

Cuando una reacción química es influenciada por la adición de una sustancia sin su aparición como reactante o como producto, el fenómeno es conocido como catálisis; a las reacciones llevadas a cabo de esta forma se conocen como reacciones catalíticas. Los catalizadores influyen la velocidad de reacción bajando la barrera de energía en el paso de reactantes a productos. El dominio de las reacciones catalíticas puede ser clasificado de acuerdo a las relaciones entre catalizador y sustrato (reactantes y productos). En catálisis homogénea los reactantes se encuentran en el mismo estado de agregación, mientras que en la catálisis heterogénea el catalizador y los reactantes están en diferente estado de agregación. En catálisis heterogénea hay muchas combinaciones y es llamado a este fenómeno catálisis de contacto.

catalizador	Sustrato
sólido	Gas
sólido	Líquido
líquido	Gas
líquido	Líquido

La adsorción lleva a los reactantes a una esfera activa de influencia en la superficie del catalizador. Por lo tanto el método de preparación del catalizador influye grandemente en la actividad. Hay evidencia definitiva de que la superficie de los catalizadores sólidos no poseen una actividad uniforme.³¹ La mayor

indicación de esto es el frecuente envenenamiento de un catalizador sólido en contacto con el veneno, el cual se presenta en una cantidad suficiente para cubrir solo una fracción de la superficie total. Este fenómeno puede ser una explicación plausible si se dice que solo una parte de la superficie del catalizador es catalíticamente activa. Tales sitios son llamados *centros activos*.

Existen dos términos en la literatura de catálisis que requieren una mayor explicación: portador y promotor.

Portador, o soporte es una sustancia neutral en la cual el catalizador es depositado, estos solo sirven de soporte para el catalizador, en sí ellos no participan en la reacción, su rol es crear y mantener una superficie activa grande para la superficie activa de la sustancia catalítica.

Promotor es una sustancia que respalda la actividad del catalizador. No son catalíticamente neutros, y usualmente exhiben alguna actividad en la velocidad de la reacción en cuestión. Sin embargo, en combinación con la sustancia catalítica, la acción de combinación no es aditiva pero incrementa substancialmente lo que se preveía.

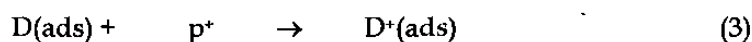
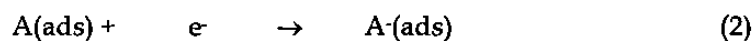
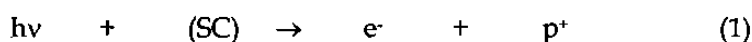
Un preciso entendimiento de todos estos fenómenos pueden ser obtenidos solo después de estudios de superficie, tamaño de partícula, estructura cristalina, y orientación cristalina del catalizador, así como del mecanismo y cinética de la reacción.³⁶

1.6 FOTOCATÁLISIS

El término fotocatalisis consiste en la combinación de la fotoquímica y la catálisis, e implica necesariamente el uso de luz (fotones) y un catalizador lo cual va a acelerar una transformación química. Puede también ser definido como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. Esta definición incluye el término de fotosensibilización que es un proceso por el cual ocurre una alteración fotoquímica causada por absorción de radiación de una entidad molecular llamada *fotosensible* dando como resultado una nueva entidad molecular.

*Las reacciones fotocatalíticas ocurren cuando la partícula de semiconductor absorbe un fotón de luz más energética que su banda prohibida.*³² Durante la excitación las partículas del semiconductor se forman pares electrón-hueco que actúan como microelectrodos e inician procesos de oxidación-reducción de los sustratos

adsorbidos. Si la primera carga transferida conduce a la formación de un intermediario estable, este puede actuar como un transmisor y llevar a cabo procesos redox secundarios en la solución. Durante una serie de reacciones consecutivas (etapa de propagación), se puede dar lugar a la formación de productos intermediarios (iones y radicales), que probablemente sean más dañinos y son más inestables, ya que pueden reaccionar en cualquier momento. El proceso fotocatalítico depende de la activación del catalizador y de los radicales hidroxilo generados según las reacciones de oxido-reducción, estos radicales son fuertes oxidantes de compuestos aromáticos en solución acuosa y se forman en medios neutros y básicos y además, en ciertas condiciones, pueden romper el anillo aromático de contaminantes orgánicos. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotoactiva de los catalizadores comenzará con la activación de todo el sistema catalítico.



Donde $h\nu$ es radiación, SC es un semiconductor, e^- un electrón, p^+ un hueco, $A(\text{ads})$ es la sustancia aceptora de electrones y $D(\text{ads})$ la donadora de electrones. La activación del proceso es vía la excitación del sólido y no de los reactantes; no es un proceso fotoquímico, aunque también se puede excitar primero el sustrato y transferirle el e^- al catalizador y llevar a cabo el proceso fotocatalítico.

Entonces, ¿Cuál es la diferencia entre un proceso catalítico y uno fotocatalítico?

Un proceso *catalítico* ocurre por los siguientes pasos:

- i Transferencia de masa de los reactantes del volumen del fluido al exterior de la superficie del catalizador (difusión externa)
- ii Transferencia de masa de reactantes de la superficie externa del catalizador a su estructura de poros (difusión interna)
- iii Adsorción de reactantes
- iv Reacción superficial
- v Desorción de productos

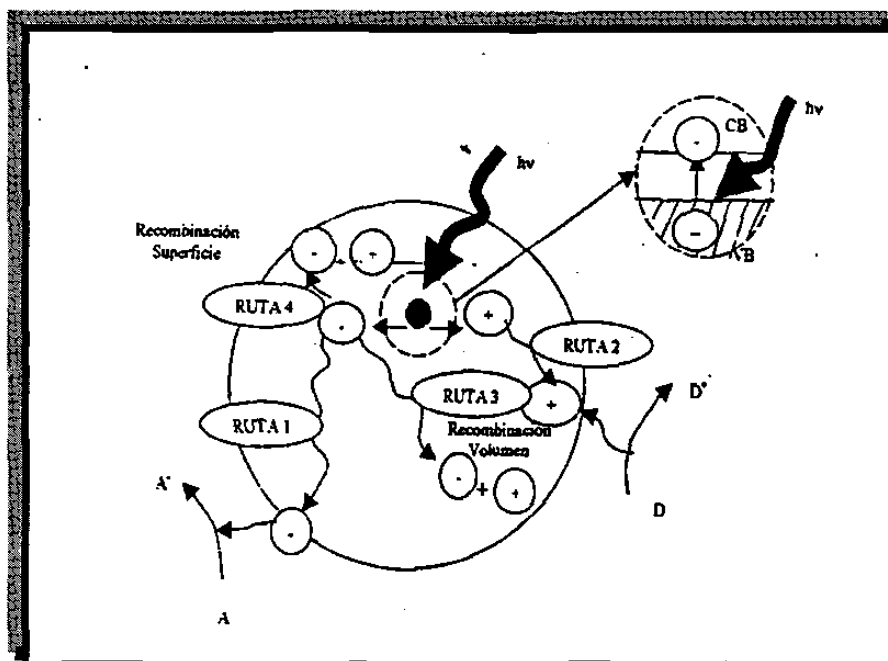
-
- vi Transferencia de masa de productos fuera de la estructura de los poros del catalizador al exterior de la superficie
 - vii Transferencia de productos del exterior de la superficie del catalizador al volúmen del fluido.

Los pasos *i* y *vii* son gobernados por la dinámica del fluido en el sistema mientras que los pasos *ii* y *vi* por las propiedades morfológicas y texturales de las partículas. Los pasos *iii*, *iv*, y *v* son de naturaleza química y son afectados por la interacción química entre el fluido y el sólido.

Un proceso *fotocatalítico* es descrito por los siguientes pasos:

- a) Fotogeneración de pares electrón-hueco por excitación del semiconductor con radiación energética correspondiente
- b) Separación de los pares electrón-hueco por trampas las cuales tienen un alto grado de atrapamiento más que de recombinación
- c) Reacción redox por electrones y huecos separados con sustratos absorbidos de acuerdo a parámetros cinéticos y termodinámicos
- d) Evolución de los productos y regeneración de la superficie

Es evidente que en la fotocatalisis deben ocurrir los pasos que se presentan en la catálisis, es importante señalar que en el paso *iv* de la catálisis (reacción en la superficie) se presentarían los pasos a, b y c de fotocatalisis, la reacción superficial es de tipo redox, ocurriendo a través de huecos y electrones separados, fotogenerados por la excitación de un semiconductor con la luz. La generación de electrones y huecos pueden seguir a su vez varios caminos (Fig. 1.7): 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 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. También puede llevarse a cabo la recombinación del par electrón-hueco lo cual puede reducir la fotoeficiencia del proceso,



este puede llevarse a cabo en el volúmen (bulk) del semiconductor (Ruta 3) o en la superficie (Ruta 4).

1.7 EXCITACIÓN Y DESEXCITACIÓN. (cinética y termodinámica)

Sabemos en principio que la reacción fotocatalítica sucede en la superficie de un semiconductor por medio de varios pasos: (1) producción de pares *electrón-hueco*, fotogenerados por excitación del semiconductor con energía suplida por la radiación (2) Separación de los electrones y huecos por trampas que se encuentran en la superficie del semiconductor. (3) Procesos de redox inducidos por la separación de los electrones y huecos con los adsorbatos presentes en la superficie. El proceso que ocurre en este paso determina el curso de la reacción y la formación de los productos finales, cabe aclarar que los adsorbatos deben jugar el rol de trampas. (4) Desorción de productos y reconstrucción de la superficie. El último paso es esencial para que todo el proceso sea catalizado. Ver Fig.1.8.

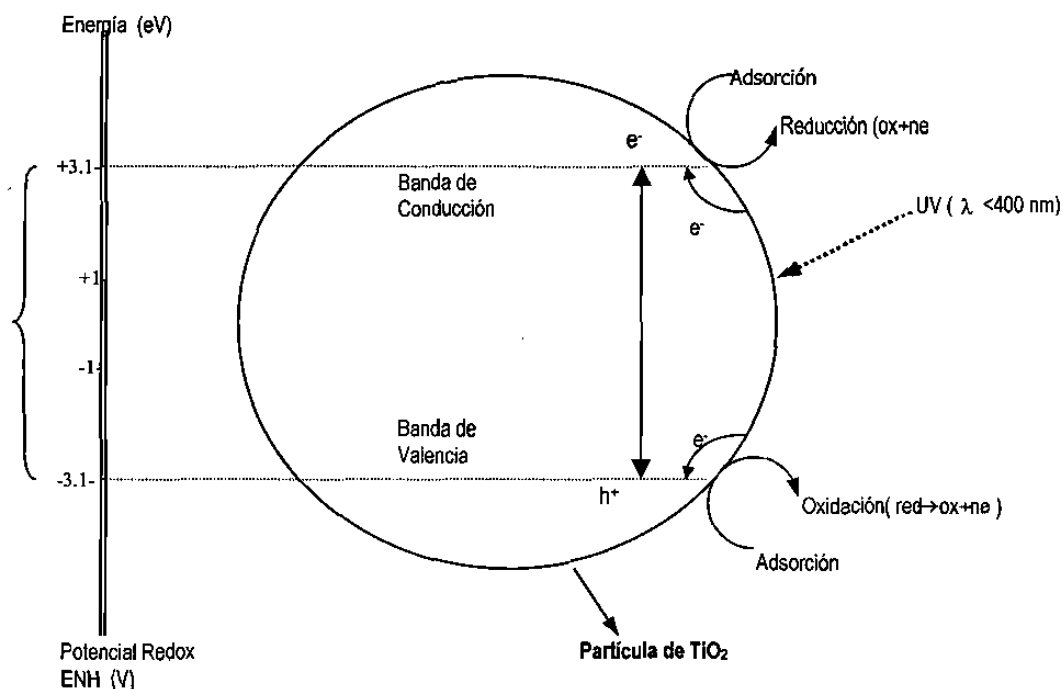


Fig. 1.8 Diagrama de banda de energía en una partícula semiconductor.

La naturaleza electrónica del semiconductor y la longitud de onda de la radiación usada determinarán la producción de pares electrón-hueco. Este fenómeno se ve entremezclado con ciertos eventos en cada paso tanto termodinámicos como cinéticos los cuales influyen en las propiedades finales de fotocatalisis como a continuación se explican.

En la fotoproducción de huecos y electrones las características del semiconductor tienen gran influencia así como también factores como el área superficial, tamaño, distribución del tamaño, porosidad, etc. De la misma manera podrán influenciar estos en la superficie del adsorbato el número de pasos en la desorción. Por ejemplo, la banda prohibida *ideal* del semiconductor debe corresponder a la energía que recibe del espectro solar. Por otra parte si la formación de trampas es intrínseca al semiconductor, se producirá un fenómeno llamado fotocorrosión y el proceso fotocatalítico se detiene. De manera contraria cuando esto ocurre en los adsorbatos, se conducirá a una transformación química dando como resultado substratos intermedios o los productos deseados.

En los pasos 2 y 3 son trampas intrínsecas del semiconductor, o vía adsorbatos, están relacionados evidentemente el potencial redox de las especies y los potenciales de las energías de las bandas de valencia y de conducción. Más aún la

cantidad y naturaleza del adsorbato puede ser influenciada por la naturaleza química y morfológica de la superficie del semiconductor y por la radiación, la cual también va a afectar en el equilibrio adsorción-desorción.³⁷

Durante el paso 4, la desorción de productos y la reconstrucción de la superficie requiere la formación de un estado estable en el cual cada paso elemental es reversible, tal como todo el proceso catalítico.

Con todo lo anterior se pueden clasificar los aspectos termodinámicos y cinéticos.

1.7.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS

Algunos aspectos *termodinámicos* a considerar: 1) características relevantes de un semiconductor tal como el proceso fotocatalítico, 2) efecto de la luz y 3) condiciones de ocurrencia en las reacciones redox.

La fotogeneración de pares electrón-hueco es proporcional a la cantidad de energía suministrada al sistema, el exceso de energía puede ser absorbido como energía vibracional o en otras formas, eventualmente como calor. Si las especies no están presentes en la superficie del semiconductor irradiado, los pares electrón-hueco se recombinan y la energía absorbida $h\nu$, se perderán en forma de calor.

Si el semiconductor es irradiado y está en contacto con las especies donadoras yceptoras de electrones se lleva a cabo una reacción redox. Esta toma lugar bajo algunas condiciones experimentales tales como: pH, temperatura y concentración de los reactantes, las reacciones redox entonces van a variar entre E_{BC} y E_{BV} . Desde el punto de vista termodinámico los procesos oxidativos son aquellos caracterizados por potenciales menores que los de la banda de valencia, mientras que los procesos reductores son aquellos en donde la energía del proceso reductor es mayor que la energía de la banda de conducción. En esencia el comportamiento de un semiconductor irradiado se comporta como un sistema de batería electroquímica teniendo un circuito de energía abierto correspondiente a la energía de la banda prohibida, donde el potencial negativo corresponde a la E_{cb} (Energía de la banda de conducción) y el positivo a E_{vb} (Energía de la banda de valencia).

1.7.2 ASPECTOS CINÉTICOS

La naturaleza del semiconductor y la interfase fluido-semiconductor irradiado el cual afecta el nivel de fotoactividad, el curso de la reacción y el tipo de

- ∞ El grado de adsorción depende del potencial redox del adsorbato
- ∞ La fuerte presencia de donadores de electrones minimiza la recombinación de los electrones y huecos fotoexcitados
- ∞ La velocidad de degradación decrece en atmósferas desoxigenadas
- ∞ Este mecanismo aplica para reacciones en cadena, donde se dan las etapas de iniciación, propagación y terminación
- ∞ Para concentraciones iniciales menores de 1.0 mmol la reacción siempre será de primer orden.

En el proceso de adsorción y desorción térmicamente activada, el grado de reacción fotocatalítica depende de la temperatura. Mientras que en una reacción fotocatalítica heterogénea esta involucra una interacción entre la carga fotoconducida con al menos uno de los reactantes adsorbidos (disociado o no disociado) o con una superficie nueva, con la cual reaccionará para causar un cambio químico. En la catálisis heterogénea, ya sea termal u ópticamente activada, la reacción ocurre en la fase adsorbida y todos los pasos de descomposición se pueden clasificar en cuatro como ya lo hemos visto en la sección 1.6.

Existen dos tipos de adsorción:

1. El sólido inerte. La adsorción se realiza por fuerzas de atracción de Van der Walls. Este tipo de adsorción es referida a una adsorción física o *fisisorción*.
2. La superficie contiene átomos insaturados. Las moléculas interactúan con las valencias libres y este tipo de reacción química (el cual crea nuevos enlaces) es llamada adsorción química o *quimisorción*.³¹

Los criterios tanto de la quimisorción y la fisisorción se relacionan en la siguiente Tabla 1:

Tabla. 1 Criterio experimental para la diferenciación de la Fisi y Quimisorción

Criterio	Quimisorción	Fisisorción
Calor de adsorción	40-800kJmol ⁻¹⁴	8-20 kJmol ⁻¹⁴
Temperatura requerida	mediana (depende de la reactividad del adsorbato)	Baja (cerca del punto de fusión del adsorbato)
Adsorción de la energía de activación	Pequeña (#40 kJmol ⁻¹)	Ninguna
Intervalo de adsorción	Depende de la temperatura	Muy rápida
Especificidad de la adsorción	Específica	No específica
Número de capas adsorbidas	≤1	1 o más

1.8.2 FOTOADSORCIÓN-FOTODESORCIÓN

La iluminación del fotocatalizador incrementa el número portadores de carga. En particular, el incremento relativo de portadores de carga es importante. Como resultado, en cierto grado las especies de adsorción que portan carga son modificadas. En el caso de grandes especies adsorbidas, aquellas con carga parcial altamente localizada pueden también ser afectadas. El efecto neto de iluminación en una adsorción o desorción no puede ser predecible. Algunos parámetros que intervienen son: la temperatura y la presión del adsorbato, las condiciones bajo las cuales el equilibrio de adsorción ha sido obtenido por iluminación, número y naturaleza de los estados superficiales (los cuales dependen de la historia de la muestra), y los intervalos de interacción de estos estados superficiales con las cargas fotoinducidas.

Fotoadsorción. Es la adsorción por efecto de la luz. El hecho de que un tipo de especie controle el equilibrio electrónico bajo condiciones dadas no implica que otras especies no estén presentes.

Fotodesorción. Resulta de la interacción de portadores de carga minoritarios producidos por la iluminación del fotocatalizador, con especies adsorbidas de carga opuesta, generando moléculas neutras que son termalmente desorbidas.

La desorción debe distinguirse de la termodesorción y la fotólisis de la superficie del semiconductor. El aumento de la temperatura local puede darse como resultado de la recombinación de cargas fotoproducidas, por lo tanto ni la adsorción y desorción deben ser ignoradas en los estudios de reacciones fotocatalíticas, ya que influyen en el intercambio de especies reactantes.

El tipo de adsorción y desorción nos indica la forma en que el compuesto se comportará frente a las especies contaminantes, lo cual es necesario para identificar las condiciones de mayor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos.³²

1.9 RETOS DE LA FOTOCATÁLISIS

Aunque la aplicación de la fotocatalisis en el tratamiento de agua y aire es efectiva para el tratamiento de contaminantes en concentraciones pequeñas, su efectividad hacia el tratamiento de residuos a gran escala aun enfrenta un gran reto. Por lo cual los esfuerzos se deben dirigir a mejorar la eficiencia fotocatalítica y a

superar los efectos de inactivación causados por iones absorbidos en la superficie tales como iones cloro y fosfato que son comunes en los residuos industriales.³⁸

Otro aspecto importante es tratar de modificar las características del semiconductor, de modo que se pueda emplear la luz visible para la excitación de la banda prohibida. La irradiación de rayos UV de la luz solar es menor al 5% por lo que es muy pobre para llevar a cabo una fotodegradación significativa en un período corto. Desgraciadamente las fuentes de luz UV son generalmente caras y su aplicación a gran escala es difícil. El desarrollo de sistemas semiconductores y multicomponentes podría allanar el camino hacia el mejoramiento de la selectividad y eficiencia del proceso fotocatalítico.

Para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores se ha propuesto el uso de soluciones coloidales. La disminución del tamaño de partícula ocasiona un ensanchamiento de la banda prohibida (brinco hacia el azul) lo que puede contribuir a incrementar la reactividad de los huecos y electrones superficiales.³²

Estos son algunos de los retos que enfrenta este tema lo cual permite que tengamos hacia nuestro recorrido mucho trabajo por realizar.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 DIVERSAS TÉCNICAS DE SÍNTESIS

Los nuevos materiales cerámicos y sus usos potenciales han llevado al alto desarrollo de tecnología, en donde hay un enorme interés en las técnicas de preparación de polvos cerámicos con características especiales. Tales características incluyen purezas del 99.9%, composiciones químicas reproducibles incluyendo a las impurezas, homogeneidad química, a escala atómica y el control y consistencia del tamaño de partícula a niveles submicroscópicos.³⁵

Existen varios métodos para la síntesis de sólidos, el método utilizado dependerá de las características del producto deseado. Los sólidos cristalinos pueden ser:

- a) un monocristal puro libre de defectos tanto como sea posible
- b) un monocristal cuya estructura ha sido modificada por la creación de defectos, usualmente como una consecuencia debida a la introducción de impurezas
- c) un polvo, i.e. un número grande de pequeños cristales
- d) una pieza sólida cristalina, e.g. un pellet o un cerámico, en los cuales un número grande de cristales está presente con variada orientación
- e) una película delgada

Las diferentes clases de sólidos anteriormente descritas tienen sus respectivos métodos de preparación.

Sin lugar a duda una de las técnicas más antiguas y más utilizadas a escala industrial es la reacción por el método cerámico tradicional descrito a continuación.

2.1.1. Método Cerámico Tradicional

Probablemente el método de preparación de sólidos cristalinos más utilizado es el de Reacciones por Estado Sólido, la cual es una reacción directa, a partir de mezclas de reactivos. Generalmente en los sólidos no ocurren reacciones a temperatura ambiente, son necesarias estadías largas de tiempo y temperatura, usualmente entre 1000-1500 °C. Esto muestra que tanto los factores cinéticos como termodinámicos son importantes en este tipo de reacciones. Las consideraciones termodinámicas muestran que una reacción puede o no ocurrir considerando los

cambios en su energía libre; mientras que los factores cinéticos determinan la velocidad con que ocurren estas reacciones.

Los productos de las reacciones de estado sólido forman polvos o piezas policristalinas sinterizadas.³⁹

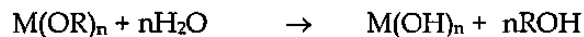
2.1.2. Método Sol-Gel

Los usos específicos de este método están en la producción de productos vítreos y cerámicos con características especiales como su dureza, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad y resistencia termal, las cuales son producidas a temperatura ambiente. Una de las propiedades del proceso sol-gel es la habilidad de formar a los precursores del producto obteniendo con esto un mayor control de todo el proceso. Algunas de las ventajas al usar este método son: alta pureza y homogeneidad, mayor control microestructural de partículas metálicas, altas áreas superficiales, estabilidad térmica, distribuciones de tamaño de poro bien definidas, etc.⁴⁰ El proceso sol-gel implica la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol para formar una red en un líquido continuo (gel). Los precursores utilizados para formar estos coloides son metales o metaloides rodeados por varios ligandos reactivos, los metalalcóxidos son los más usados ya que son muy reactivos frente al agua. Los grupos alcóxidos OR (R = grupos orgánicos saturados o insaturados) presentan electrones que estabilizan el alto grado de oxidación del metal.

2.1.2.1 Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos.

En método sol-gel se lleva a cabo por medio de dos mecanismos de reacción: la hidrólisis y la condensación.

Hidrólisis. Los alcóxidos son extremadamente reactivos cuando están en presencia de agua, la reacción puede ser como sigue:



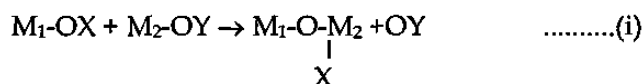
Esta reacción es mucho más compleja de lo que parece. En general la hidrólisis se lleva a cabo fácilmente cuando se incrementa la densidad de carga en el metal, el número de iones metálicos unidos por un ligante hidroxilo, u oxo, y el número de hidrógenos que contiene en el ligante. La hidrólisis es inhibida así como el número de ligantes hidroxilo cuando la coordinación de M se incrementa.

Existen tres tipos de ligantes presentes en un medio acuoso no complejante:

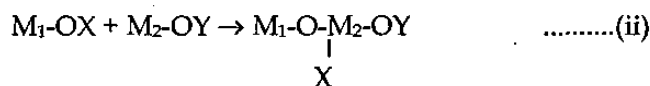
M-(OH ₂)	M-OH	M=O
Aquo	Hidroxo	Oxo

Durante los pasos iniciales de la reacción sucede la pregelación de los reactantes, se hidrolizan y condensan hasta formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el agua se añade al alcóxido, el cual usualmente se disuelve en un alcohol u otro solvente apropiado. Los intermediarios obtenidos de este reacción incluyen: oligómeros del ácido correspondiente al alcóxido usado y oligómeros de éter, los cuales finalmente se transforman en geles que contienen grandes cantidades de agua en su estructura.

Condensación. En estas reacciones los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con grupos hidroxilo (M-OH) formando durante la hidrólisis metaloxanos (M-O-M). Estas reacciones ocurren simultáneamente. La condensación puede proceder de dos mecanismos nucleofílicos dependiendo de la coordinación del metal. Cuando la coordinación es la adecuada ésta se realiza por sustitución nucleofílica(S_N) (i):

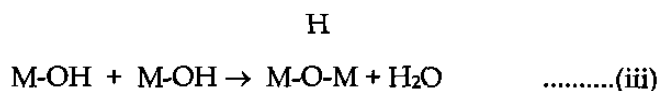


Cuando la coordinación no es satisfecha, la condensación ocurre por adición nucleofílica (A_N) (ii):



con un notable incremento en el número de coordinación de M₂.

La *olación* es un proceso en el cual se forma un puente hidroxilo (puente ol), entre dos centros metálicos (iii). Para grupos precursores hidroxilo-aquo la olación ocurre por mecanismos S_N2. En general mientras menor carga y tamaño mayor, más elevado será el grado de olación. ⁴¹



2.1.2.2 Factores que influyen en la síntesis de compuestos por el método sol-gel. Es importante subrayar que de acuerdo a las condiciones de reacción se determinará la naturaleza del producto final, ya sea como gel o como un precipitado. El primer paso es hidrólisis/condensación de lo cual dependerá la coordinación del átomo central del metal. Durante la condensación un gran número de grupos hidroxilos puede formarse, estos son grupos que enlazan a los centros metálicos o simples ligandos OH. La estructura del gel y las características finales de los compuestos dependen grandemente de cómo evolucionen la hidrólisis y la policondensación, que a su vez, están regidas por diversos factores. Ver figura 2.1

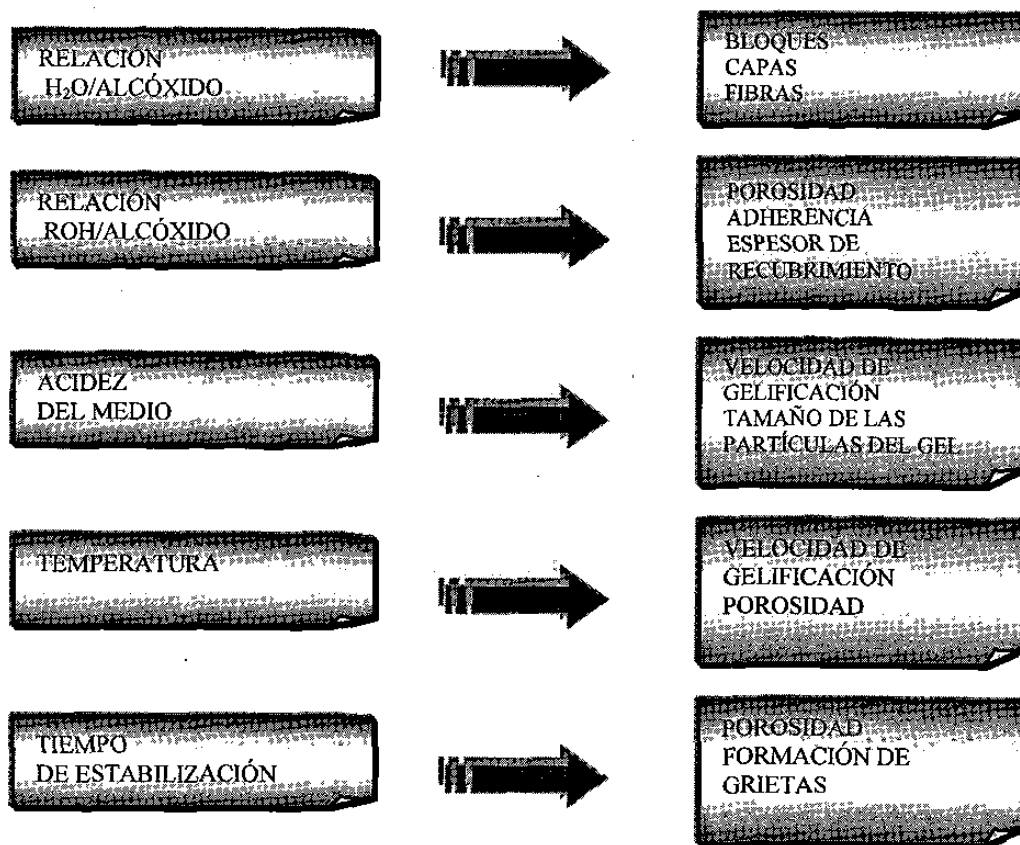


Fig. 2.1 Factores que rigen el proceso Sol-Gel

La proporción de agua con respecto a la del alcóxido influye de modo decisivo en la forma de polimerización, en el desarrollo de cadenas poliméricas y, en consecuencia en las posibilidades de conformación del gel. Para relaciones molares de agua a alcóxido inferiores al valor estequiométrico 4, se obtienen preferentemente cadenas lineares que favorecen el estirado de fibras. Al aumentar la

proporción de agua se diversifican las direcciones de propagación de las cadenas poliméricas y se forman partículas con una polimerización interna tridimensional. Por eso, la preparación de monolitos requiere que la hidrólisis se lleve a cabo con cantidades elevadas de agua.

El alcohol que hay que adicionar para permitir la miscibilidad entre el agua y los alcóxidos, desempeña un papel importante en la adherencia y textura de los recubrimientos, ya que determina la viscosidad de la solución.

El pH del medio es decisivo por la influencia que ejerce en la cinética de polimerización y en la estructura del gel. La influencia del pH se ha estudiado en sistemas de componentes sencillos, demostrando su influencia en la morfología, composición del gel y velocidad de densificación. El mecanismo de las velocidades de las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos son diferentes para distintos valores de pH. En disoluciones ácidas, la velocidad de hidrólisis es proporcional a la concentración de ácido, alcóxido y agua. En disoluciones básicas, la velocidad es proporcional a la concentración de la base y alcóxido. En soluciones fuertemente ácidas, la reacción de hidrólisis es rápida, pero la formación del gel (policondensación crecimiento de partículas) es lenta. En medio alcalino, la hidrólisis puede no ser completa y la policondensación ocurre en forma repentina formándose partículas de menor tamaño. Fig. 2.2

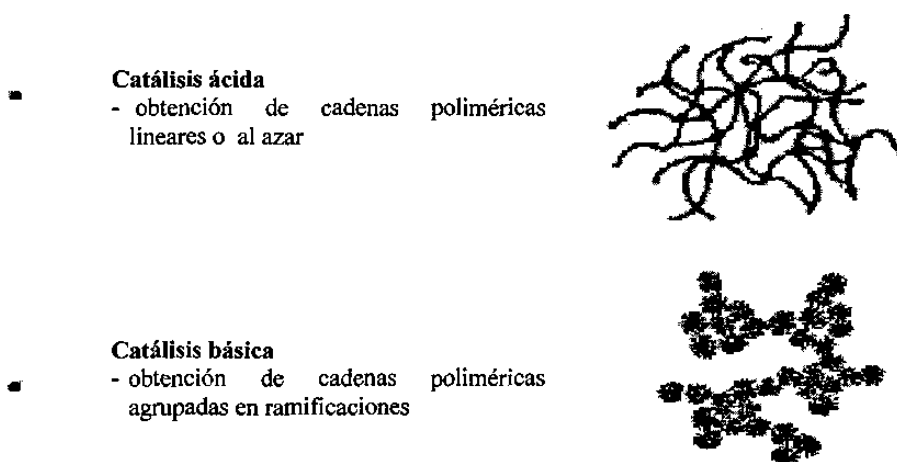


Fig. 2.2. Gelación de compuestos con diferente pH de síntesis.

En la preparación de bloques monolíticos, una de las mayores dificultades que se presentan es su agrietamiento provocado durante el secado y tratamiento térmico posterior. Por eso, el *calentamiento del gel* debe realizarse en estos casos muy lentamente para eliminar por difusión la mayor cantidad posible de agua, de los alcoholes formados y de los restos de interfase orgánica empleada.

El aumento drástico de la temperatura volatiliza rápidamente estos componentes y, al mismo tiempo, el cierre de los poros más próximos a la superficie, con la consiguiente fisuración del material. La influencia de la temperatura en el proceso de preparación de materiales por procedimiento sol-gel es definitiva, sobre todo, durante la gelificación, Fig. 2.3.

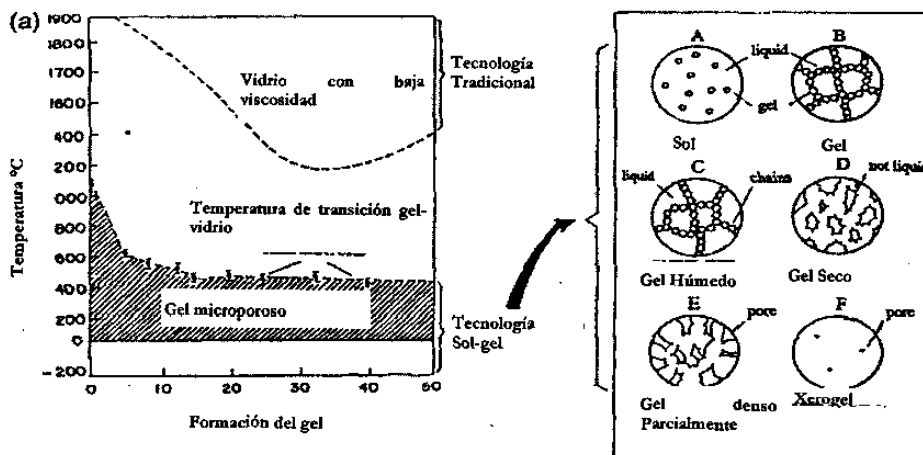


Fig. 2.3 Formación del gel con respecto de la temperatura

La velocidad de gelificación aumenta si la temperatura esta por encima de la ambiental. En general los procesos de gelificación se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre la ambiente y los 80°C como máximo. ⁴²

El segundo paso en la síntesis sol-gel es la postgelación, los cambios que ocurren durante el secado y calcinación incluyen: desorción de agua, evaporación del solvente, desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales.

La mayoría de los geles son amorfos, es decir, no cristalinos, aún después del secado, pero la mayoría cristaliza cuando se tratan térmicamente. Si el objetivo del proceso fuera producir un cerámico no poroso, es necesario aumentar la temperatura lo suficiente para causar sinterización del material. La evaporación

del solvente, durante el secado provoca la formación de grandes fuerzas capilares, éstas presentan diferencias entre las energías interfaciales sólido-vapor- y sólido-líquido. El área interfacial del gel ($300-1000\text{m}^2/\text{g}$) produce presiones capilares de alrededor de 100 Mpa, la superficie externa de la red se encuentra a compresión ya que se desarrollan grandes gradientes de presión dentro de la estructura. Las diferencias en los esfuerzos producen fracturas. La remoción del solvente en este caso bajo secado a condiciones supercríticas, causa la eliminación de la interfase líquido-vapor y preserva la microestructura del gel (aerogel).⁴³

2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar los materiales se utilizan diversas técnicas analíticas de acuerdo al tipo de muestra a analizar, en este caso lo que se quiere observar es la formación de la estructura cristalina, las temperaturas de transformación cristalina, cómo se comportan estos materiales conforme aumenta la temperatura, cuando se cambia el pH de síntesis y el efecto que tiene el cambio del catión. Es importante conocer los valores de energía de banda prohibida (E_g), de los materiales obtenidos, así como las propiedades texturales. Todos estos parámetros como hemos visto afectan sobre manera el fenómeno de fotocatalisis. A continuación se describen las técnicas a utilizar y el por qué de su elección.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En las estructuras cristalinas, los átomos dispersan los haces incidentes de rayos X en todas direcciones, para que exista difracción de los rayos se exige que cumplan estos arreglos cristalinos la condición de Bragg, dando como resultado difractogramas que contienen información acerca de los ángulos a los cuales fue difractado el rayo, la posición de los haces dependen únicamente del tamaño y forma de la celda unidad y mientras que las intensidades nos indican acerca de la cristalinidad de la muestra, como consecuencia no existen dos sustancias o compuestos que posean patrones de difracción idénticos. Tales patrones constituyen la huella digital para un compuesto cristalino, y se puede identificar individualmente los componentes de una mezcla. Esta técnica permitirá estudiar los cambios estructurales que ocurran a las diferentes temperaturas de calcinación.⁴⁴

2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICOS (ATD-ATG)

Los análisis térmicos son técnicas que miden algunas propiedades físicas con respecto al cambio de temperatura, de los cuales podemos obtener información acerca de las temperaturas de transición de fase, pérdidas de peso, etc. Los análisis térmicos son desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo. Las pérdidas de peso (análisis termogravimétrico) son de gran ayuda en la información que se puede obtener del comportamiento de los materiales antes de que adquieran una determinada estructura cristalina. Por medio del análisis térmico diferencial se observa la diferencia entre el comportamiento de la muestra de referencia y la muestra problema, con lo cual podemos conocer si existen cambios estructurales o rearrreglos al no ser perceptibles tanto por pérdidas de peso así como por la absorción o liberación de energía respecto a la muestra de referencia.

2.2.3 ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO (FTIR)

La región del infrarrojo se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas ($14,000 - 20\text{cm}^{-1}$). Este análisis detecta la multiplicidad de vibraciones que se producen cuando se incide radiación infrarroja produciendo modos vibracionales y rotacionales de torsión o flexión de los átomos de una molécula. El espectro infrarrojo nos da información de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la molécula. El espectro de infrarrojo se construye esencialmente de la superposición de bandas de absorción de grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confiere un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. Para el análisis cualitativo uno de los mejores aspectos es analizar la "absorción y no absorción" en regiones específicas de frecuencia que puede correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento y flexión. Al interpretarse un espectro es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material. Es importante conocer que tan hidroxilada se encuentra la muestra, de acuerdo al pH de síntesis y al tratamiento térmico, ya que esto influye en el valor de la E_g del compuesto.

La región en la que se realizó este trabajo, fue la de infrarrojo medio con transformada de Fourier, basada en mediciones interferométricas, la zona comprendida entre los $4000-1600\text{ cm}^{-1}$ nos puede dar información importante acerca de los grupos OH presentes. Otra zona importante es la de $1600-1000\text{cm}^{-1}$ ya que se

presentan vibraciones de flexión de los grupos metílicos y metilenos, además de las ocasionadas por los grupos carbonilos, que nos ayudaran a investigar las especies presentes en las muestras sintetizadas por Sol-gel y calcinadas a diferentes temperaturas.

2.2.4 ESPECTROMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis RD)

Las aplicaciones de esta técnica dependen del hecho de que una especie molecular absorbe radiación solo en regiones específicas del espectro, en donde la radiación tiene la energía requerida para llevar las moléculas a un estado excitado. Esta se basa en la Ley de Beer que relaciona la dependencia de la potencia radiante respecto a la concentración de la especie absorbente la cual puede encontrarse de manera paralela si la longitud de onda y distancia que atraviesa el rayo en la muestra permanecen constante, es decir, se puede conocer la concentración de cierta sustancia si esta absorbe radiación Uv-vis, por medio de la relación lineal al graficar concentración vs % absorbancia.

Con la esfera de integración (reflectancia difusa) podemos obtener el espectro de UV-Vis de los sólidos a partir del cual podemos calcular los valores de E_g , es decir, si el sólido presenta propiedades semiconductoras para el cálculo de la energía necesaria para que los electrones salten de la banda de valencia a la de conducción.

Los estudios nos ayudarán a calcular una de los parámetros más importantes de los semiconductores, la Energía de Banda Prohibida (E_g). (Anexo A) Este método consiste en la irradiación del sólido pulverizado, donde con el comportamiento del compuesto podemos inferir la E_g ⁴⁵. La absorción de luz a ciertas longitudes de onda caracterizado por el ascenso abrupto de la curva, muestra el comportamiento típico de los compuestos con propiedades semiconductoras, el cual corresponde a la transición fundamental de banda de valencia a la banda de conducción.

Para el estudio de actividad fotocatalítica se eligió para el seguimiento de la degradación de un compuesto orgánico la técnica UV-Vis de líquidos, donde la 2,4-dinitroanilina era la sustancia seguida, este es contaminante comúnmente desechado por la industria textil (anexo B). Se realizó este estudio como se explica en el capítulo 3.

Se conoce la absorbancia y en función a la ley de Beer, se procedió a calcular las concentraciones correspondientes a la 2,4-DNA que aun no se había degradado, esto mediante la curva de calibración basándose en uno de los más grandes picos que presenta la 2,4-DNA, el correspondiente a 346 nm a diferentes intervalos de tiempo.

Mientras que a partir del espectro de Uv-Vis de la solución podemos monitorear la concentración de la 2, 4-dinitroanilina no degradada a través del tiempo.

2.2.5. ANÁLISIS TEXTURAL

Existen varios métodos para caracterizar materiales porosos, uno de los más utilizados es la Adsorción de Gas, así como el porosímetro de mercurio, barrido de rayos X a bajos ángulos, métodos de flujo y termoporosimetría. En este caso utilizaremos la adsorción de nitrógeno, en donde se adsorbe un volumen de gas conocido a diferentes presiones; conociendo el área de la molécula para adsorberse, y la cantidad adsorbida podemos conocer el área superficial de dicha muestra, esta técnica permite construir isotermas con las cuales inferimos el comportamiento de estos materiales así como sus características superficiales. Los materiales porosos son frecuentemente caracterizados en términos de tamaño de poro derivado de los datos de adsorción de gas, la adsorción de un gas por materiales porosos es descrita cuantitativamente por una isoterma de adsorción, la cual nos da la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión. Así mismo se pueden obtener los valores de diámetro de poro, y volumen de poro mediante modelos como el de BET y BJH.⁴⁶⁻⁴⁹

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describe la forma de preparación de los titanatos de litio, sodio y potasio bajo las dos rutas seleccionadas: sol-gel y método cerámico tradicional. Así como también se detallan los procedimientos para la caracterización de las muestras por DRX, TGA-DTA, FTIR y UV-Vis. Por último se precisa el procedimiento para los estudios de actividad fotocatalítica.

3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

3.1.1 Síntesis de $M_2Ti_6O_{13}$, $M = Na, Li$ y K por el Método Cerámico

Como óxidos precursores tenemos a los carbonatos de los metales alcalinos y al dióxido de titanio (Aldrich, 99%). En sus proporciones molares:

REACTIVO	PROPORCIÓN MOLAR
Dióxido de Titanio	6
Carbonato del metal alcalino	1

Se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 15 gr. de cada hexatitanato.

Una vez pesadas estas cantidades se dispuso a descarbonatarlas y posteriormente a someterlas a un tratamiento térmico.³⁹

Procedimiento

Se Mezclaron ambos polvos, el carbonato del metal alcalino y el dióxido de titanio, en un crisol de platino se sometieron a un lento calentamiento ($150^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) hasta llegar a 700°C . Se interrumpió el calentamiento para empastillar el polvo, sometiéndolo a una presión de $2 \text{ tons}/\text{cm}^2$, con el fin de minimizar la volatilización de reactivos, cubriéndose las pastillas con polvo de la misma composición. Se siguió calentado las pastillas con incrementos de $150^{\circ}\text{C}/6 \text{ hrs}$. Entre cada intervalo de aumento de temperatura se desempastilló para observarse el comportamiento del sistema por medio de DRX. La temperatura se elevó hasta que se obtuvo la fase cristalina estable.

3.1.2 Síntesis del Titanato de Litio por Sol-Gel

Para esta síntesis se utilizaron 0.176 mol de n-butóxido de titanio (98+%, Strem Chem) y 0.58 mol de acetato de litio (99.5%, Aldrich). Como solvente se utilizó t-butanol (99.5%, J. T. Baker) en la síntesis a pH 3 mientras que para la síntesis pH básico, hidróxido de amonio (99.9%, Fermont) ambos en una proporción 1:20. Además del agua en proporción 1:10 basándonos en las propiedades requeridas como una gran área superficial.⁴³

Este titanato fue preparado en condiciones ácidas y básicas (pH 3 y pH 9) respectivamente, empleando en el primer pH, ácido acético (Aldrich, 99.9%), mientras que para la segunda se empleó hidróxido de amonio (Aldrich, 28%).

Las condiciones de reacción se cambiaron en los dos distintos pH para estudiar el efecto de acuerdo al método de síntesis.

Procedimiento síntesis del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a pH3

En un matraz de bola de tres bocas Fig. 3.1, se colocó el 0.176 mol de n-butóxido de titanio más la mitad de 1.76 mol de t-butanol; por separado, en un vaso de precipitado se colocaron 0.58 mol del acetato de litio, 1.76 mol de agua y la 1.76 mol del alcohol. Se agitó hasta que se disolvió el acetato en la solución, esta se acidificó con ácido acético hasta obtener un pH 3, se colocó esta solución en un embudo de separación para ser agregado al matraz, seguido de la adición, se calentó a reflujo por 24 hrs, manteniéndose la temperatura a 70°C con agitación, por último se evaporó el solvente a una temperatura igual al punto de ebullición del alcohol.

El gel húmedo se secó en una estufa a 80°C por 48 hrs, se pulverizó la

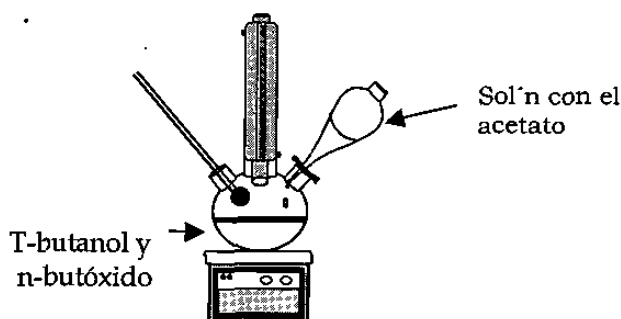


Figura 3.1 Sistema de reflujo para la síntesis de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH3

muestra, se tomaron porciones de la muestra y se calcinaron a 200°, 400°, 600° y 800°C.

Procedimiento de la síntesis de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a pH9

En este caso se utilizó como solvente Etanol, donde en un matraz bola de tres bocas se colocaron 3.52 mol de etanol, 0.58 mol de acetato de litio, 1.76 ml de agua reguló el pH a 9 con hidróxido de amonio, la mezcla se agitó hasta que fue disuelto el acetato en la solución, a esta solución se agregó gota a gota el n-butóxido de titanio, donde inmediatamente se reflujo por 24 hrs. a 70 °C con agitación magnética, una vez que se reflujo se evaporó el solvente a una temperatura no mayor a los 40°C, el gel húmedo se seca en una estufa a 80°C por 48 hrs, se pulverizó la muestra, se tomaron porciones de la muestra y se calcinan a 200°, 400°, 600° y 800°C.

3.1.2 Síntesis del titanato de sodio a pH 3 y 9

La preparación de este titanato a pH 3 y pH 9 fue similar a la del titanato de litio, se usó como solvente 3.66 mol de t-butanol (99.5%, J. T. Baker), 0.61 mol de acetato de sodio (99.99%, Aldrich), 0.183 mol de n-butóxido de titanio (98+%, Strem Chem) y se acidificó con ácido acético para pH 3 e hidroxido de amonio para pH 9.

3.1.3 Síntesis del titanato de Potasio a pH 3 y 9

Esta síntesis fue similar a la del hexatitanato de litio pH 9 donde se empleó como solvente 2.088 mol de etanol (99.9%, Fermont), 0.52 acetato de potasio (99.99%, Aldrich), 0.156 mol n-butóxido de titanio (98+%, Strem Chem) y el pH se ajustó con ácido acético ó con hidróxido de amonio, según el caso.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Una vez que fueron obtenidas las muestras de los catalizadores de los titanatos de litio, sodio y potasio a diferentes condiciones de síntesis, se caracterizaron por Difracción de Rayos X de polvos, ATG-ATD, Espectroscopía Infrarroja y Espectroscopía Ultravioleta-Visible. A continuación se describen las técnicas y parámetros de cada una de las técnicas de caracterización:

3.2.1 Caracterización por difracción de rayos X

Las muestras obtenidas por estado sólido y aquellas obtenidas por sol-gel calcinadas a diferentes temperaturas se analizaron en un difractómetro Siemens D-5000 con una radiación Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

```
RUNTIME= 1825.0  
WLRATIO= 0.51400  
ANODE=Cu  
DRIVE='COUPLED'  
STEPTIME= 1.0  
STEPSIZE= 0.0500000  
START= 5.000  
THETA= 2.500  
KV= 35  
MA= 25
```

Preparación de la muestra:

Se pulverizó la muestra, y se colocó el polvo en el portamuestra, y se compactó.

3.2.2 Caracterización por Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial se llevó a cabo en un equipo TA-Instruments modelo SDT-2960 calentando desde 50-700 °C con una velocidad de 10°C/min con atmósfera de nitrógeno. Las muestras sometidas a este análisis fueron los geles frescos de cada compuesto preparados a diferentes pH.

Preparación de la muestra:

Se pesó la referencia, en este caso alúmina, aproximadamente 15 mg, se pesó la misma cantidad en peso de la muestra, y se inició el programa de tratamiento térmico.

3.2.3 Caracterización por espectrofotometría infrarroja (FT-IR)

Esta técnica fue utilizada para caracterizar los compuestos obtenidos por sol-gel de cada compuesto y a sus distintas temperaturas de calcinación. Se empleó un espectrofotómetro IR Marca Perkin-Elmer, Paragón 2000 con Transformada de Fourier, empleando como aglutinante bromuro de potasio previamente secado a 150°C por 3 hrs, mezclado con el compuesto en una proporción 1:20 (peso:peso). Tal como se indica a continuación.

Preparación de Pastillas:

Se pesaron 0.1 gr de Bromuro de Potasio y 0.005 gr de la muestra, ambos fueron molidos para su homogeneización en un mortero de ágata, se colocó la mezcla en la empastilladora y esta a su vez en una prensa aplicando una presión de 5 ton/cm², después de 3 minutos se retiró la pastilla, la cual se puso en el portamuestra, para su análisis entre el intervalo de número de onda de 4000-450 cm⁻¹.

3.2.4 Caracterización por espectrofotometría UV-Vis (con Reflectancia Difusa)

Las muestras obtenidas por sol-gel y estado sólido fueron analizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 12 con accesorio de Reflectancia Difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se usó como referencia fue un estándar USRS-99-010 con un 100% de transmitancia. La muestra pulverizada se monta en un portamuestra para el análisis de la misma.

3.2.5 Estudios de la Actividad Fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua.

Se llevó a cabo el estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-dinitroanilina mediante el siguiente procedimiento:

Se utilizó un sistema cerrado como el mostrado en la figura 3.2: en un vaso de precipitado de 0.7 lts se puso 0.5 lt de solución de la 2,4-dinitroanilina (2ppm), con peróxido de hidrógeno (4 gotas) y/o cada uno de los compuestos estudiados (200 mg), según fué el caso. Alícuotas de aprox. 5 ml se tomaron cada 10 min. para monitorear el progreso de la degradación de las cuales se analizó la concentración de cada una mediante espectroscopía UV-vis con espectrofotómetro UV-Vis Marca Perkin-Elmer Lambda-12. Se centrifugaron las muestras a 2500 r.p.m durante 10 min con una centrifuga marca Fischer Scientific, Centrific 228. La concentración de cada muestra se calculó a partir de la curva de calibración (anexo C) obtenida de soluciones ajustadas a pH 7 de la 2,4 DNA con Peróxido de Hidrógeno de 10, 15, 20, 25, y 30 ppm, tomando como referencia la banda de absorción situada a una longitud de onda de 346 nm (apéndice B). Se consideró la contribución del catalizador correspondiente.

Este mismo procedimiento fue empleado para soluciones con diferentes condiciones como a continuación se muestra (Fig. 3.3):

- a) 2,4 DNA con Peróxido de Hidrógeno y con Catalizador
- b) 2,4 DNA con Catalizador sin Peróxido de Hidrógeno
- c) 2,4 DNA sin catalizador, sin peróxido y sin catalizador

Cabe aclarar que el inciso *c* se realizó con una sola muestra de un compuesto para observar el comportamiento del sistema

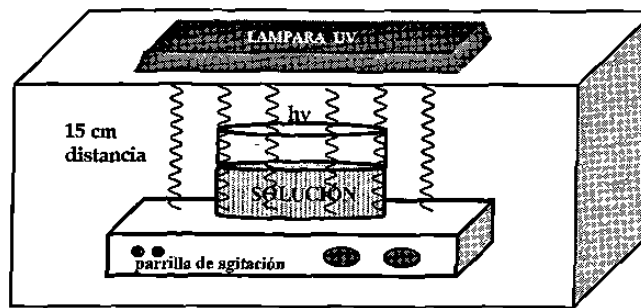


Figura 3.2 Sistema utilizado para la degradación fotocatalítica de la 2,4 DNA

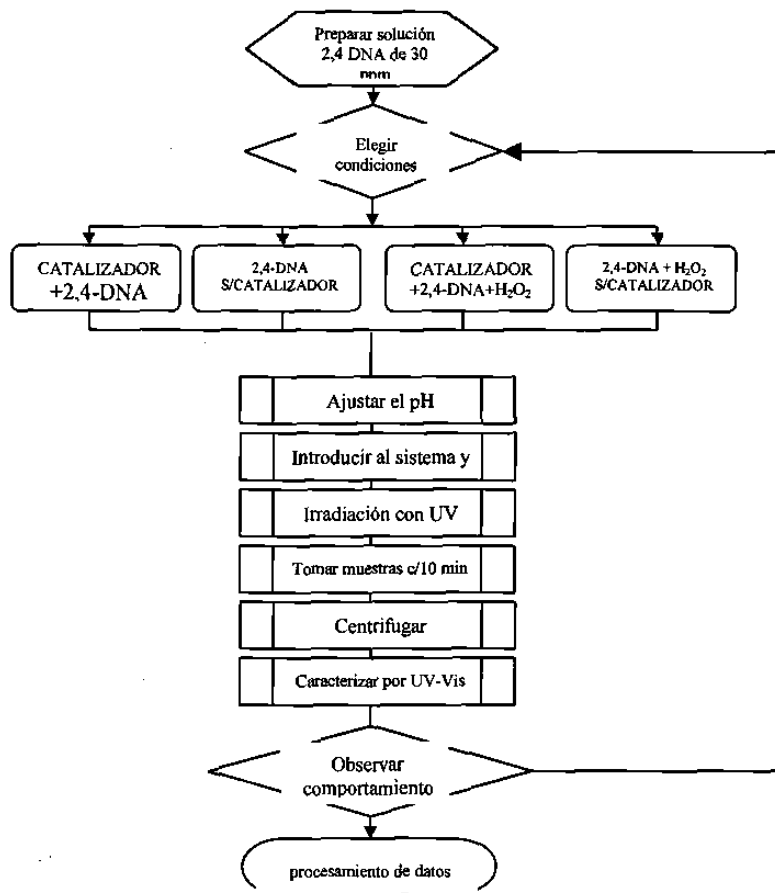


Fig. 3.3 Diagrama para el estudio de la degradación fotocatalítica de 2,4-DNA

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentarán los resultados de la caracterización de los hexatitanatos de litio, sodio, potasio preparados por estado sólido y por sol-gel a las respectivas temperaturas de calcinación y pH sintetizados. Así como la aplicación de estos compuestos en la degradación de 2,4-dinitroanilina.

4.1 Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

En este segmento se desarrollará la discusión de resultados basándose en las técnicas utilizadas para el estudio de la síntesis, caracterización y la actividad fotocatalítica del hexatitanato de litio. El análisis de DRX nos proporcionará información acerca de las fases presentes a ciertas temperaturas y tiempo de reacción. Los análisis térmicos (ATD-ATG), IR, UV-Vis, y Análisis Texturales nos arrojarán información para caracterizar estos compuestos en cuanto al grado de hidroxilación del material, del área superficial y banda de energía prohibida. Se concluye con la observación de la actividad catalítica, en la degradación de 2,4-DNA.

4.1.1 Síntesis vía Estado Sólido de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Caracterización DR X.

Se realizaron los estudios de difracción al compuesto tratado térmicamente a 1250 °C por 72 hrs, observándose mezclas de fase de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y dióxido de titanio en su fase polimórfica de rutilo. Aún variando las condiciones de reacción no se obtiene el compuesto. La literatura reporta que El hexatitanato de litio ha sido obtenido por intercambio iónico⁵⁰. Es por eso que se considera que es un compuesto metaestable, pues a altas temperaturas y varios tiempos de retención no fue posible obtenerlo por este estado sólido.

4.1.2 Síntesis vía Sol-gel de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

a) A un pH de síntesis ácido.

DRX

Los difractogramas (Fig. 4.1) muestran que a bajas temperaturas (200 °C) las muestras son amorfas debido a que la intensidad de las reflexiones son muy bajas, conforme aumenta la temperatura de calcinación se observa un aumento en las intensidades de los picos, mostrando mayor cristalinidad. A 200° C de calcinación observamos que hay una pequeña reflexión a 25.6° ocasionada por dióxido de titanio en su polimorfo anatasa, esta reflexión es la más intensa en la anatasa. Cuando se incrementa la temperatura a 400 °C la intensidad de las reflexiones de anatasa aumentan, pero a 600 °C las intensidades alcanzan su máximo y junto con estas aparecen otras pequeñas que son originadas por el hexatitanato de litio. A los 800 °C las reflexiones observadas corresponden al patrón reportado para $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

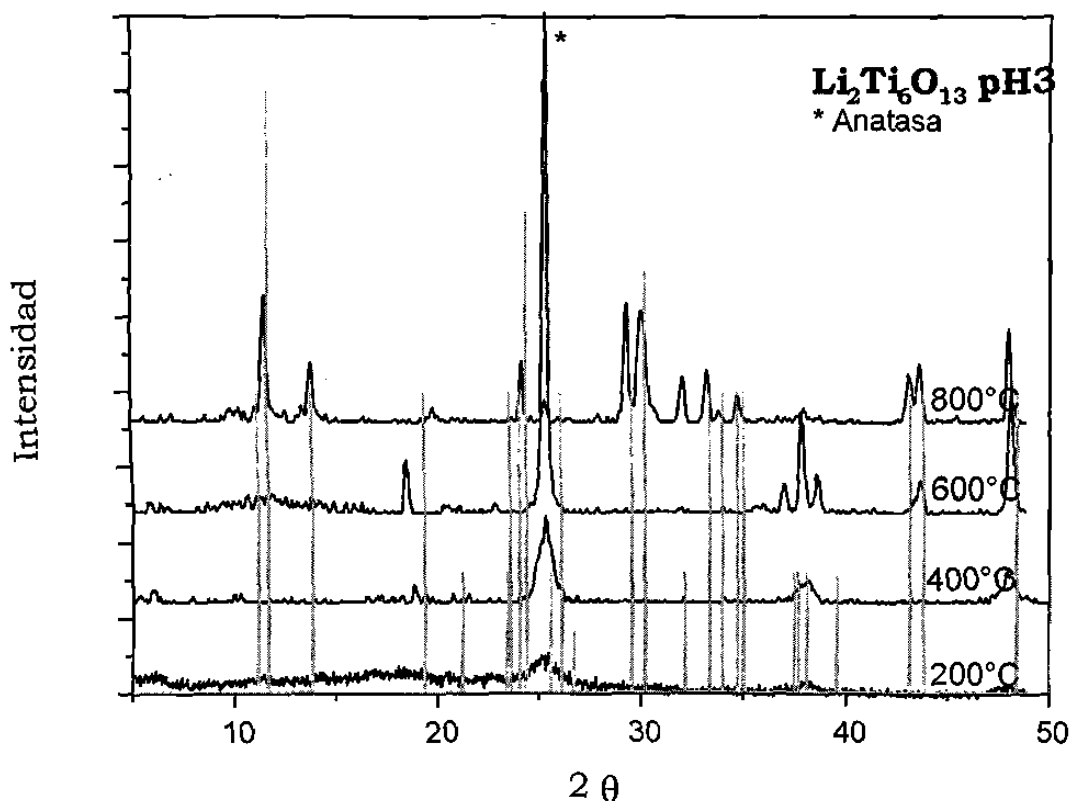
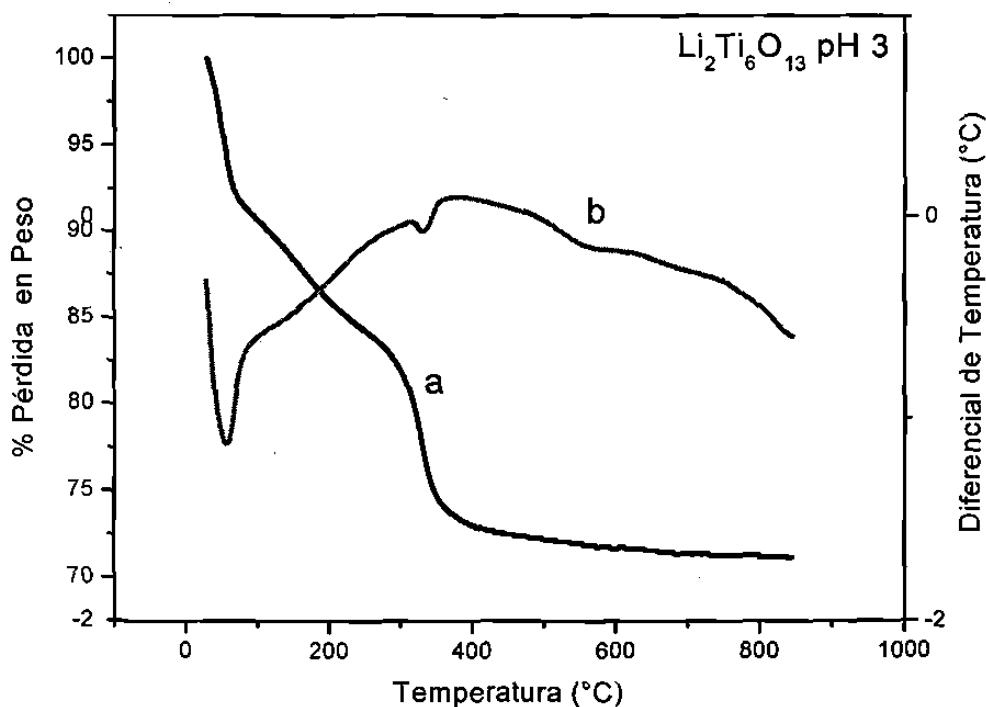


Fig. 4.1 Difractograma de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sol-gel pH 3

ATD-ATG

Se realizaron estudios termogravimétricos al gel fresco del titanato de litio, el termograma resultante se muestra en la Figura 4.2 en la cual se observa una caída abrupta (curva *a*) del 8% en peso, durante los primeros 100 °C debido a la evaporación de solvente y agua; de 100-300 °C se registra una pérdida del 15% debido a la desorción de compuestos orgánicos atrapados en el gel. Se puede observar una caída pronunciada del 10% de pérdida en peso a 300-400 °C, originada por la desorción de grupos hidroxilo químicamente enlazados a la red. A mayor temperatura se observa una ligera disminución de peso debida al proceso de deshidroxilación. El ATD (curva *b*) muestra dos picos endotérmicos que coinciden con la pérdida atribuida a la deshidratación (340°) y la deshidroxilación (670°).



4.2. Termograma de muestra fresca de Li₂Ti₆O₁₃ sintetizado a pH 3, 5°C/min, atm N₂.

FTIR

En la Figura 4.3 se muestran espectros estudiados a diferentes temperaturas de calcinación, se observa a una temperatura de 200 °C una banda ancha alrededor de 3380 cm^{-1} causada por grupos OH que se encontraban ocluidos en la red provocando vibraciones de estiramiento. Alrededor de 1500 cm^{-1} existían bandas debidas a vibraciones simétricas y asimétrica (1430 cm^{-1}) tipo tijera de enlaces C-H de compuestos orgánicos atrapados en la red. A 1020 cm^{-1} se observaron bandas provocadas por estiramiento de enlaces C-O. Los enlaces O-M ocasionados a longitudes menores a las de 1000 cm^{-1} fueron apenas visibles indicándonos la incipiente formación de enlaces O-M. A 400 °C existió un descenso abrupto en la banda de estiramiento de los grupos OH, mostrándonos que el agua físicamente enlazada al material había sido desorbida. A longitudes de onda menores (1650 cm^{-1}) encontramos una banda producidas por los grupos hidroxí todavía presentes en la red, estas fueron vinculadas a las vibraciones de flexión. Las bandas provocadas por enlaces C-H a 1500°C disminuyeron. A 600 °C solo existen dos bandas alrededor de los 1500°C las cuales tienen menos intensidades que a temperaturas

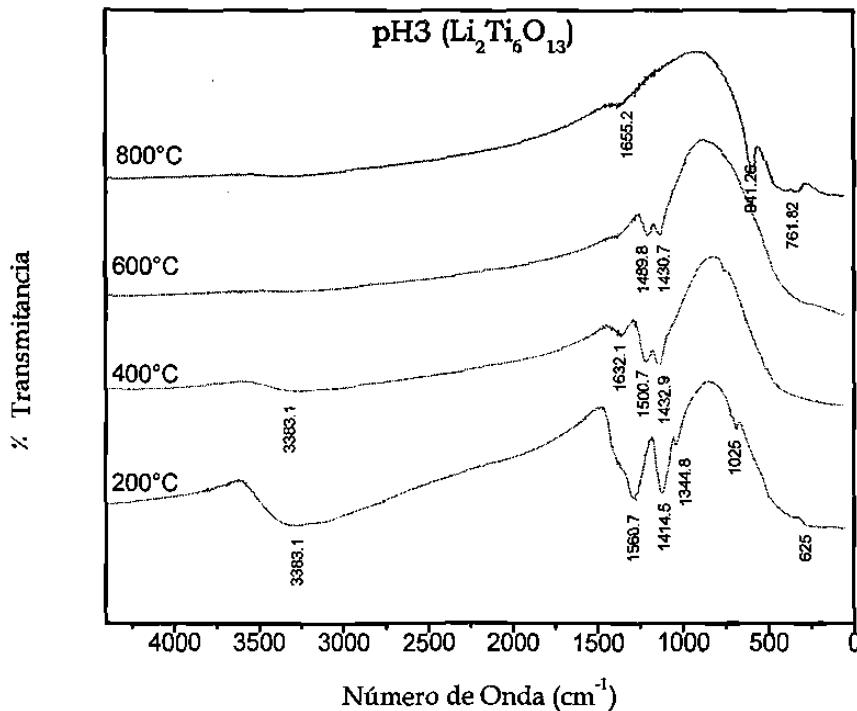


Fig. 4.3 Espectro FTIR de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH 3 a diferentes temperaturas de calcinación.

menores debido al aumento de temperatura y por lo tanto a la volatilización de compuestos orgánicos. A 800° el titanato de litio se ha obtenido observándose solo bandas correspondientes a enlaces M-O, indicando que nuestro material a esta temperatura ya no tiene OH ocluidos u material orgánico.⁵¹

UV-Vis (RD)

Los espectros de las Fig. 4.4 corresponden a las muestras calcinadas a diferentes temperaturas 200°, 400°, 600° y 800°, cabe mencionar que el cálculo de la E_g (anexo A) a partir de estos espectros no solo se realizó para la muestra tratada (800 °C) que corresponde al compuesto esperado, sino que también se han calculado las E_g de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Los valores de E_g se encuentran reportados en la Tabla 4.1.

Los espectros muestran que al aumentar la temperatura de calcinación los valores de banda de energía aumentan. Es a 800 °C según los datos de DRX cuando obtenemos la fase, y el valor de la E_g del titanato de litio sintetizado a pH 3 es semejante a la reportada para el rutilo, 3.2 eV.⁵² A medida que aumenta la temperatura se observa el incremento de E_g debido a que el material adopta una nueva conformación cristalina, la del hexatitanato de litio.

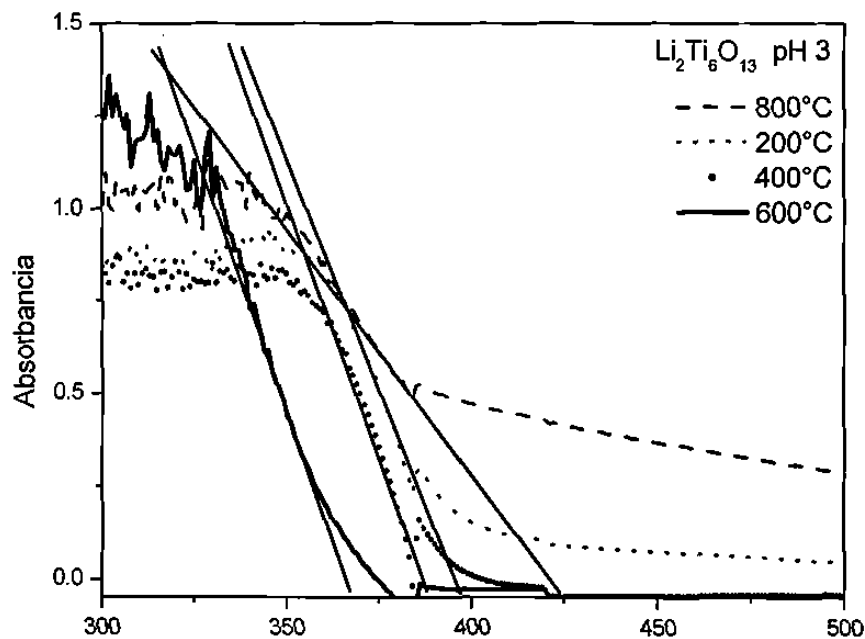


Fig. 4.4 Espectros UV-Vis de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizados por Sol-gel pH 3, calcinadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.1 Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH 3

Temperatura Calcinación (°C)	Eg (eV)	Área Superficial (m^2/g)	Tamaño de Poro (Å)	Volúmen de Poro (cc/g)	Tipo de Isotherma	Tipo de Histéresis
800	3.39	0.19	625	0.319	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.19	17.6	342	0.171	V	A-Poros Cilíndricos
400	3.13	93.7	91	0.278	V	C-Poros Interconectados
200	2.97					

Adsorción de Nitrógeno.

La Figura 4.6 muestra las isotermas correspondientes a las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. En esta Figura se observa que el $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ adsorbe nitrógeno a altas presiones. La isoterma correspondiente a la muestra tratada a 400 °C que muestra un mayor volúmen de gas adsorbido, así como también el *lazo* de histéresis (diferencia en el camino entre la adsorción-desorción)⁴⁶ es más amplio. Esto es debido a la mayor cantidad de poros, pues a esta temperatura según el análisis térmico, el material ha desorbido agua y residuos orgánicos. Como lo muestran los resultados de los análisis térmicos, por lo tanto al desorberse ocasionan el aumento de tamaño de poro.

El lazo de histéresis de la muestra calcinada a 600 °C mayor al correspondiente a la isoterma de 800 °C, mostrándose con esto menor grado de porosidad.

A mayores temperaturas el material experimenta una contracción de red, tratándose de ordenar y aumentando su cristalinidad, cerrando poros, llenando vacancias, corrigiendo defectos en la red, etc. Al mismo tiempo se presentó la volatilización lo cual conlleva a la creación al mismo tiempo de vacancias generadas por la salida de O_2 , pero comparado con el fenómeno anterior se observó una predominancia en el aumento de cristalinidad. Esto también conlleva a la disminución de los valores en el área superficial, como se ve en Tabla 4.1. El aumento de cristalinidad a mayores temperaturas es corroborado por los estudios de DRX.

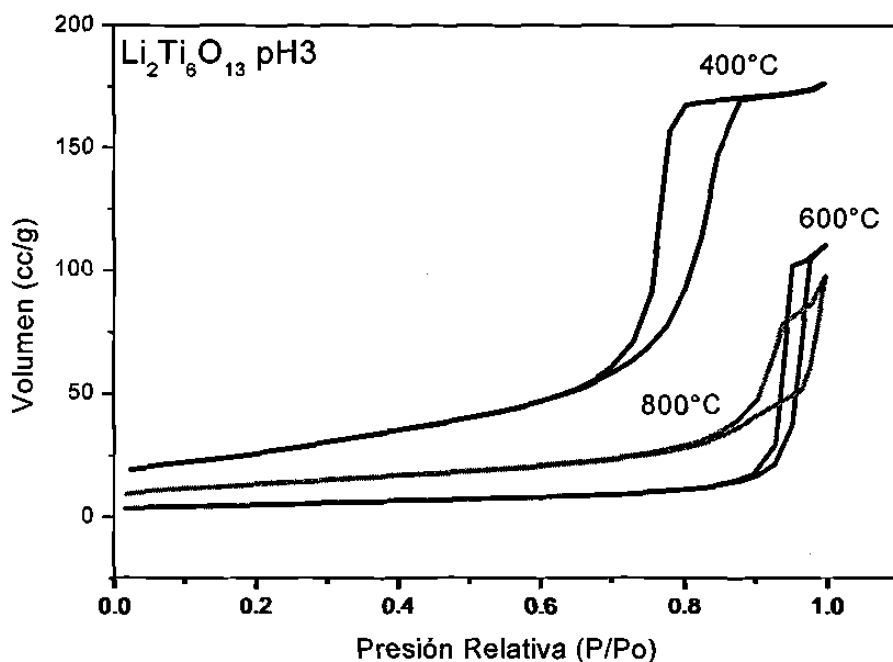


Fig. 4.5 Isotermas de adsorción y desorción de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ vía Sol-gel a pH 3, a diferentes temperaturas.

En las isotermas se observa que a bajas temperaturas de calcinación (400 °C), se exhibe una mayor adsorción del gas, así como un lazo más abierto, es decir una diferencia mayor en la adsorción y desorción del gas. Esto se debe a que la muestra tiene mayor área superficial que las calcinadas a 600 °C y 800 °C como se muestra en la Tabla 4.1. La forma de los poros para muestras tratadas a 600 y 800 °C es cilíndrica, primordialmente cilíndrica con ambos extremos abiertos, esto según la clasificación de Boer⁴⁷.

Cabe recordar que la estructura como tal es obtenida solo a 800 °C según los estudios de DRX.

Prueba de Actividad Fotocatalítica del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 3

En la siguiente sección se observara el comportamiento catalítico de los titanatos de litio sintetizados a pH 3, los cuales siguen el comportamiento del modelo Langmuir Hisselwood, descrito en el anexo D, con el cual se obtienen valores de parámetros cinéticos de las reacciones catalíticas.

En la Figura 4.6, se presenta el gráfico en el cual se observa la degradación de 2,4-DNA a través del tiempo. Encontrándose que quien tiene mejor actividad es la muestra calcinada a 800 °C. Los otros dos compuestos tardan mayor tiempo al degradar, aunque tienen un comportamiento muy parecido.

A partir de los datos obtenidos en la grafica 4.7, aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood fueron calculados los parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de la 2,4 DNA. Los valores de actividad (k_1, k_2), obtenidos a partir de la velocidad aparente k_1 y de la constante de adsorción k_2 durante la cinética de reacción. Los valores de los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 4.2. De

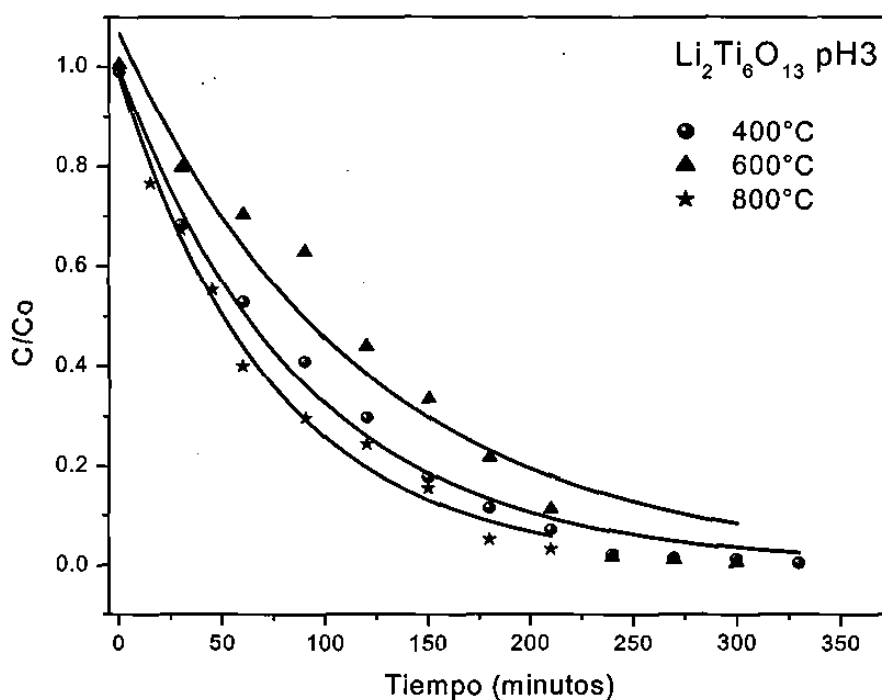


Fig. 4.6 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 3.

aquí se puede concluir que la muestra más reactiva es la calcinada a 800 °C ya que tiene el menor tiempo de vida media (25.2 min), recordando que a esta temperatura de calcinación la fase cristalina ya fue obtenida según los estudios de DRX. Los resultados de los parámetros cinéticos se reportan en la Tabla 4.2.

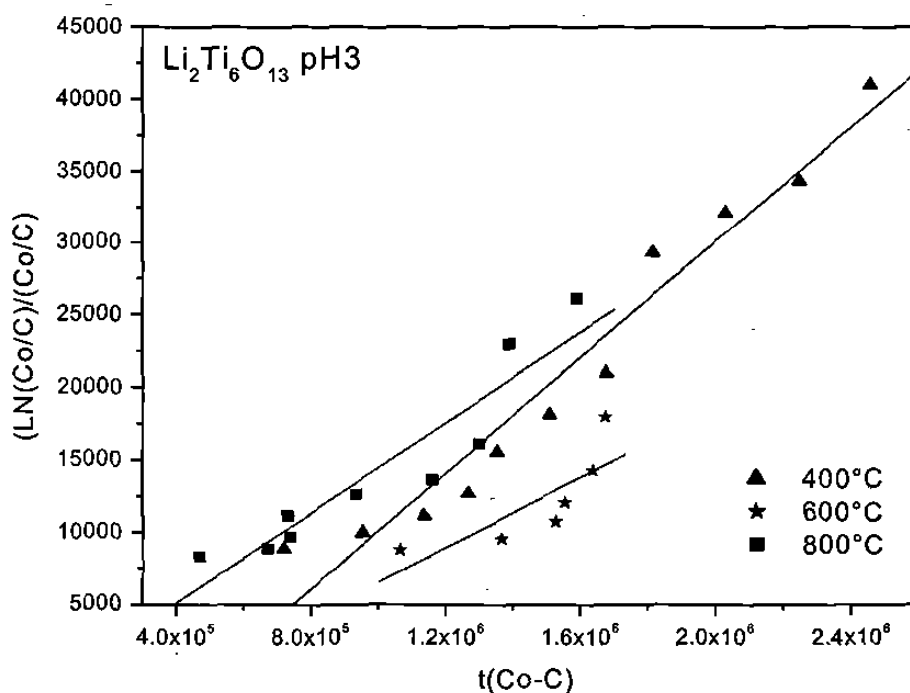


Fig. 4.7 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con Li₂Ti₆O₁₃ preparado a pH 3 y tratado a diferentes temps.

Tabla. 4.2 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con Li₂Ti₆O₁₃ sintetizado a pH3

pH	Temperatura (°C)	K ₁ (10 ⁶)	K ₂	K ₁ K ₂	t _{1/2} (min)
3	400	5.059	9883	0.050	35
3	600	5.427	5574	0.030	57
3	800	3.031	15010	0.045	25

b) Síntesis via Sol-gel de

 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ A un pH de síntesis básico.

DRX

Las muestras sintetizadas a pH básicos tienen comportamientos similares que aquellas sintetizadas a pH ácido. En la Fig. 4.8 se muestran los difractogramas de la muestras calcinadas a temperaturas de 200° y 400°, las cuales están amorfizadas, a 600 °C se presentan las primeras reflexiones del hexatitanato de litio. A 800 °C el patrón obtenido coincide con las reflexiones correspondientes a $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y la reflexión mas intensa de anatasa. Es importante señalar que los difractogramas obtenidos muestran reflexiones de menor intensidad que en aquellos sintetizados a pH ácido, indicándonos que el material sintetizado a pH básico es más cristalino que el ácido.

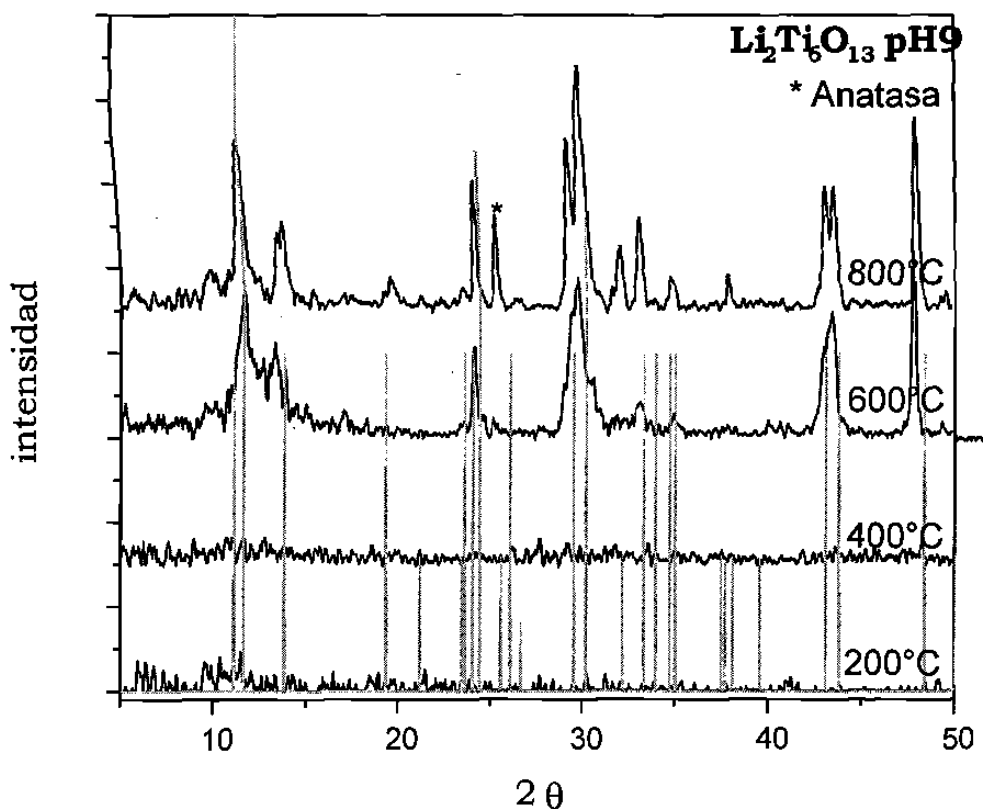
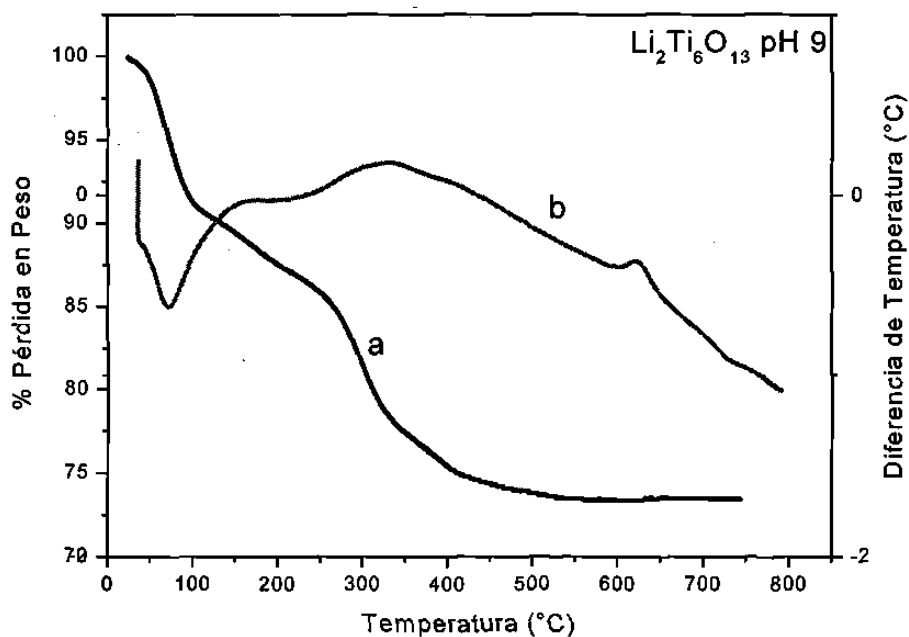


Fig. 4.8 Difractograma de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sol-gel pH 9 calcinado a diferentes Temperaturas.

3.3 ATD-ATG

El ATG (Fig. 4.9a) muestra que el comportamiento de esta muestra es muy similar al obtenido a pH ácido. La primera desorción (curva *a*) de solvente y agua se da antes de los 100 °C con cerca del 10% de pérdida en peso. La segunda pérdida en peso es de 5%, debido a la desorción de residuos orgánicos. A mayor temperatura (300-400 °C) existe otra pérdida en peso del 10%. El ATD (*b*) muestra a 620 °C un pico exotérmico relacionado la transición cristalina de material amorfo a hexatitanato de litio.



4.9. Termograma de muestra fresca de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, pH 9, 10°C/min, atm N_2 . a) ATG b)ATD

FTIR

Los espectros de las muestras sintetizadas a pH básico (Fig. 4.10) muestran comportamientos muy parecidos a las sintetizadas a pH ácidas, en donde es notable que conforme aumenta la temperatura de calcinación las bandas (1410, 1556 y 1630 cm^{-1}) originadas por la presencia de compuestos orgánicos van desapareciendo al igual que la banda correspondiente a grupos OH (3400 cm^{-1}).

Las bandas que se presentan por debajo de 1000 cm^{-1} se consideran que son debidas a enlaces M-O. Estas bandas aparecen a temperaturas de calcinación de 600 y 800 $^{\circ}\text{C}$.

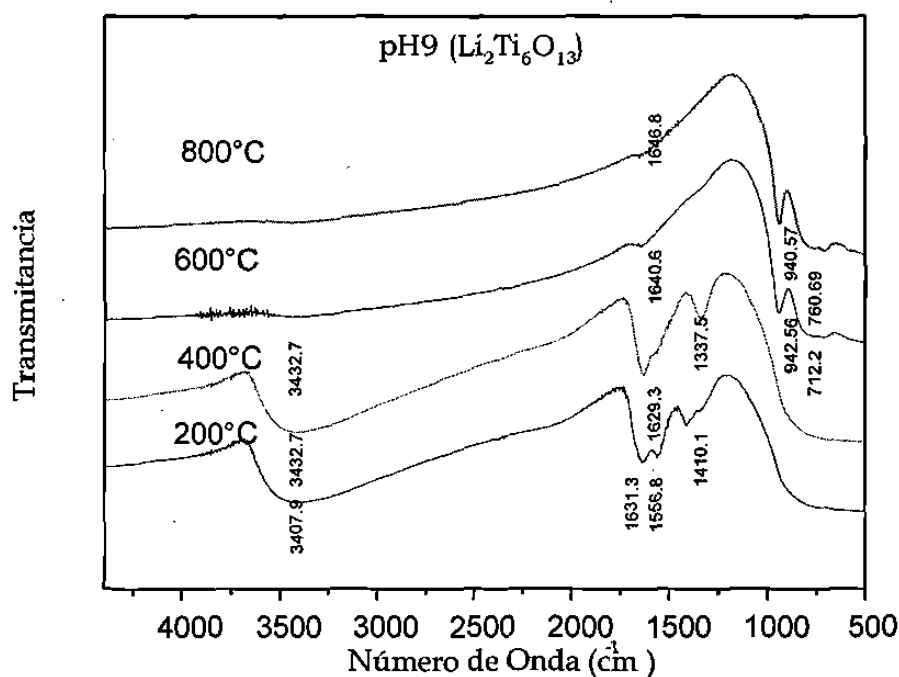


Fig. 4.10 Espectro FTIR de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a pH 9 calcinado a diferentes temperaturas

UV-Vis (RD)

Los espectros de los materiales sintetizados a pH 9 muestran (Fig 4.11) que los bordes de banda no se desplazan sino que todas permanecen en aproximadamente a la misma longitud de onda observándose solo cambios en la pendiente, dando lugar a los resultados de los valores de la E_g en la Tabla 4.3, en donde se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, del mismo modo aumenta los valores de E_g , exceptuando la muestra calcinada a 400 °C. Aquí se observa que a 800 °C según los análisis de DRX cuando se obtiene la fase deseada la cual posee un valor de E_g 3.36 eV. Los valores de E_g obtenidos para las muestras sintetizadas a pH 3 (4.1.2), son ligeramente menores los calculados para las muestras sintetizadas a pH 9, esto debido a que como se observó en los análisis de FTIR las muestras sintetizadas a pH ácido son mas hidroxiladas y con el tratamiento térmico ocasionan defectos y vacancias en la red cristalina, lo cual hace que tenga una menor Energía de Banda Prohibida, lo que indica que necesita menor cantidad de energía para poder realizar el salto a un mayor estado energético.

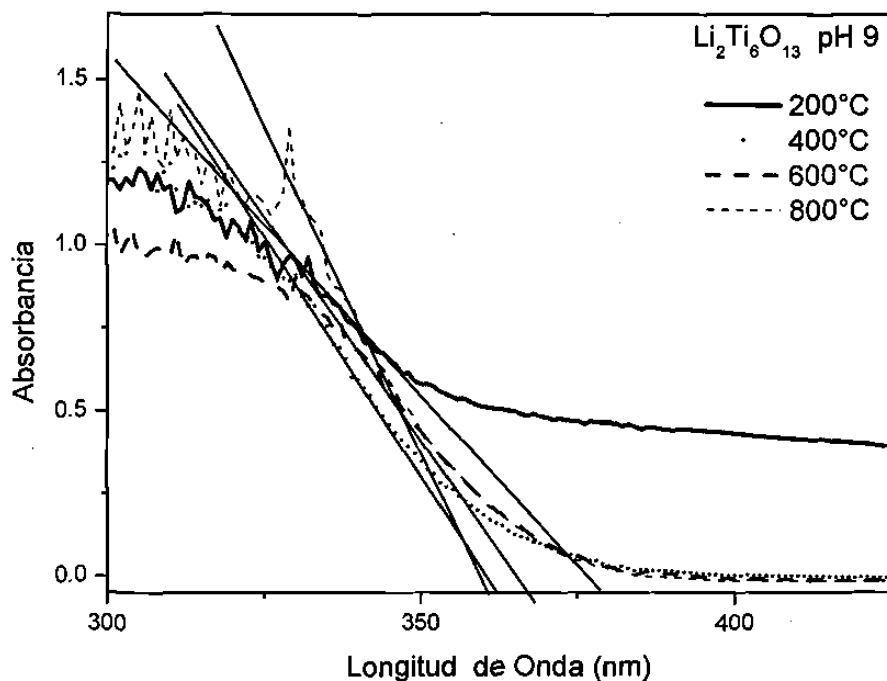


Fig. 4.11 Espectros UV-Vis de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizados por Sol-gel pH 9, calcinadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.3 . Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales

Temperatura Calcinación (°C)	Eg (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volúmen de Poro (cc/g)	Tipo de Isotherma	Tipo de Histéresis
800	3.36	22.8	-	0.133	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.34	45.9	243	0.147	III	C-Poros Interconectados
400	3.40	210.6	59	0.365	V	C-Poros Interconectados
200	3.25	-	-	-	-	-

☞ Adsorción de Nitrógeno.

Las isothermas (Fig. 4.12) muestran que en la muestra tratada a 400 °C, la adsorción de gas inicia a medianas presiones y el volúmen adsorbido es mayor, mientras que en aquellas calcinadas a 600° y 800 °C las isothermas indican una adsorción mucho menor. El lazo de la histéresis es muy pequeño en la muestra calcinada a 800 °C indicando una baja porosidad.

En la Tabla 4.3 puede observar que para la muestra calcinada a 400 °C la mayor contribución al volúmen es debida a poros muy pequeños de aproximadamente 58 Å. En la muestra tratada a 600°C, la mayor contribución la presentan los poros de aproximadamente 243 Å. En esta etapa se están terminando de desorber los residuos orgánicos, esta es la etapa más rápida de desorción de residuos por lo que se crean poros grandes.

A 600 °C después de que los residuos orgánicos se han removido se empieza a sinterizar la muestra y los poros comienzan a cerrarse, por lo que el tamaño de poro disminuye. Tabla 4.3

La forma de la histéresis indica que los poros son cilíndricos para las muestras calcinadas a 800° y 600 °C, mientras que para la sintetizada a 400 °C sus poros están interconectados según la clasificación de Boer.⁴⁷

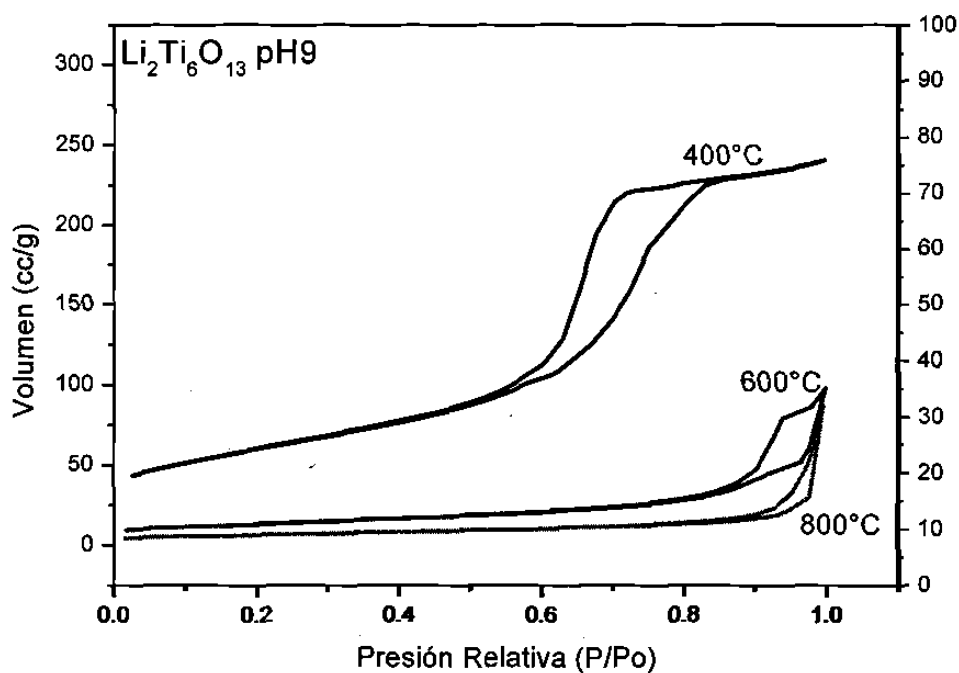


Fig. 4.12 Isothermas de adsorción y desorción de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Sol-gel pH 9 a diferentes temperaturas.

Prueba de Actividad Fotocatalítica del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 9

En la Figura 4.13 se observa que la mejor degradación fotocatalítica la presenta la muestra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por los estudios de DRX, sabemos que a esta temperatura tenemos el compuesto ya formado pero con mayor área superficial que la calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$, en donde la muestra se presenta con un grado de sinterización mayor. Es a los 170 minutos cuando esta muestra alcanza a degradar casi el 100%, mientras que las otras tardan mas tiempo, incluso la muestra calcinada $400\text{ }^\circ\text{C}$ solo presenta una degradación de aproximadamente el 65 %.

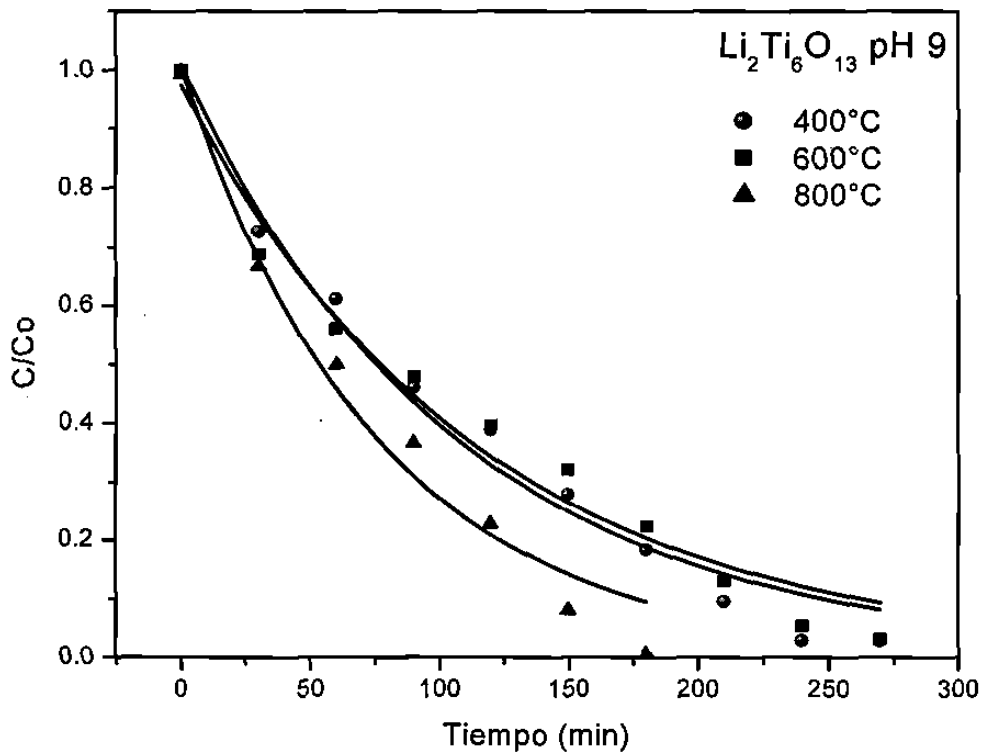


Fig. 4.13 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 9

En la Figura 4.14 se muestra el comportamiento de las muestras durante la degradación de 2,4-DNA analizadas acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood (apéndice D) durante la cinética de reacción con los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. En este gráfico de $(\ln(C_0/C))/(C_0/C)$ versus $t(C_0-C)$ en el cual mediante regresión lineal se obtuvo la pendiente y la ordenada al origen, las cuales relacionan K_1 y K_2 respectivamente.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de los parámetros cinéticos de los catalizadores como son la adsorción aparente K_2 , parámetro cinético que depende del tipo de catalizador y de la síntesis del sólido, la velocidad de la reacción aparente K_1 , la reactividad aparente K_1K_2 y el tiempo de vida media. Estos valores resultan menores que los obtenidos con los catalizadores preparados a pH ácido.

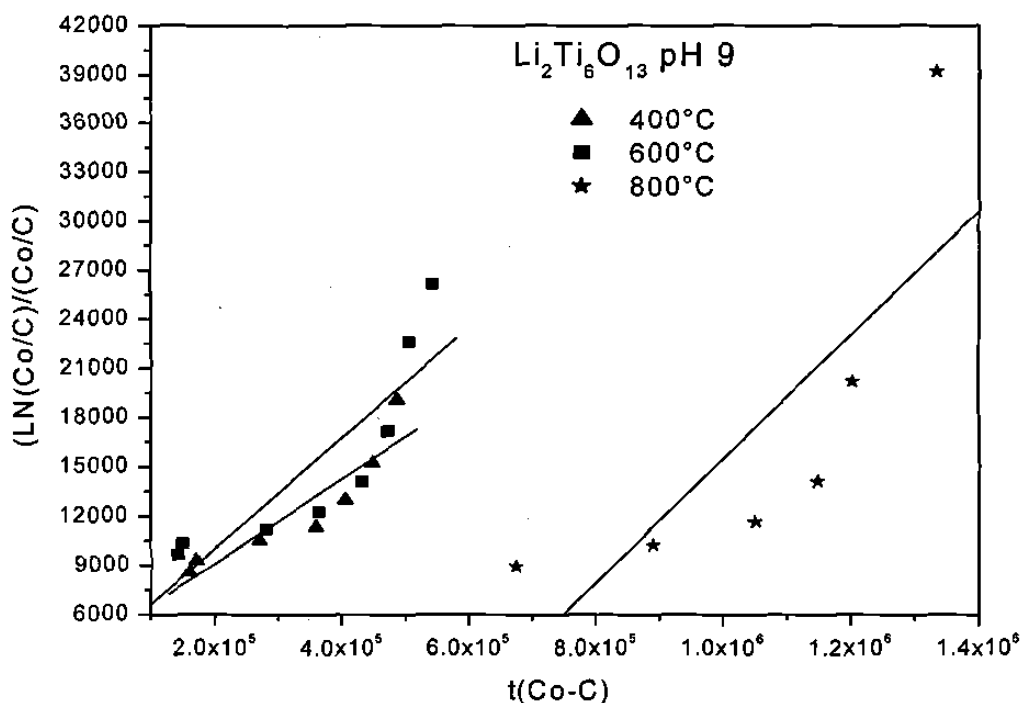


Fig. 4.14 Gráfico del modelo de Langmuir-Hinshelwood en la degradación de 2,4 DNA con Li₂Ti₆O₁₃ preparado a pH 9 y tratado a diferentes temps.

El catalizador que presenta una mejor actividad es la muestra calcinada a 800 °C con un tiempo de vida media de 18.3 min, esta muestra es la que presenta mayor área superficial entre los hexatitanatos de litio preparados a diferentes pH a la misma temperatura de calcinación (22.81 m²/g), este compuesto presenta una Eg de 3.36 eV.

Tabla. 4.4 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con Li₂Ti₆O₁₃ sintetizado a pH 9

pH	Temperatura (°C)	K ₁ (10 ⁶)	K ₂	K ₁ K ₂	t _{1/2} (min)
9	400	3.1145	17579	0.054	32
9	600	4.1132	9542	0.039	44
9	800	4.2327	22326	0.094	18

4.2 Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

4.2.1 Síntesis vía Estado Sólido

DR X

Este compuesto fue obtenido por el método cerámico a una temperatura de 1250°C . Se utilizaron muestras empastilladas que fueron molidas y monitoreado el avance de reacción por DRX. En la Fig. 4.15 se presenta el difractograma de este compuesto, en donde se observa que a 1250°C , la fase ya ha sido obtenida⁵¹ con una mezcla de rutilo. El único pico de rutilo que se observa es a los 28.52° , lo cual indica que hubo una volatilización de sodio por lo tanto hubo exceso de dióxido de titanio. Las reflexiones presentes del titanato corresponden a los reportados en bibliografía, estos presentan altas intensidades características de compuestos cristalinos.

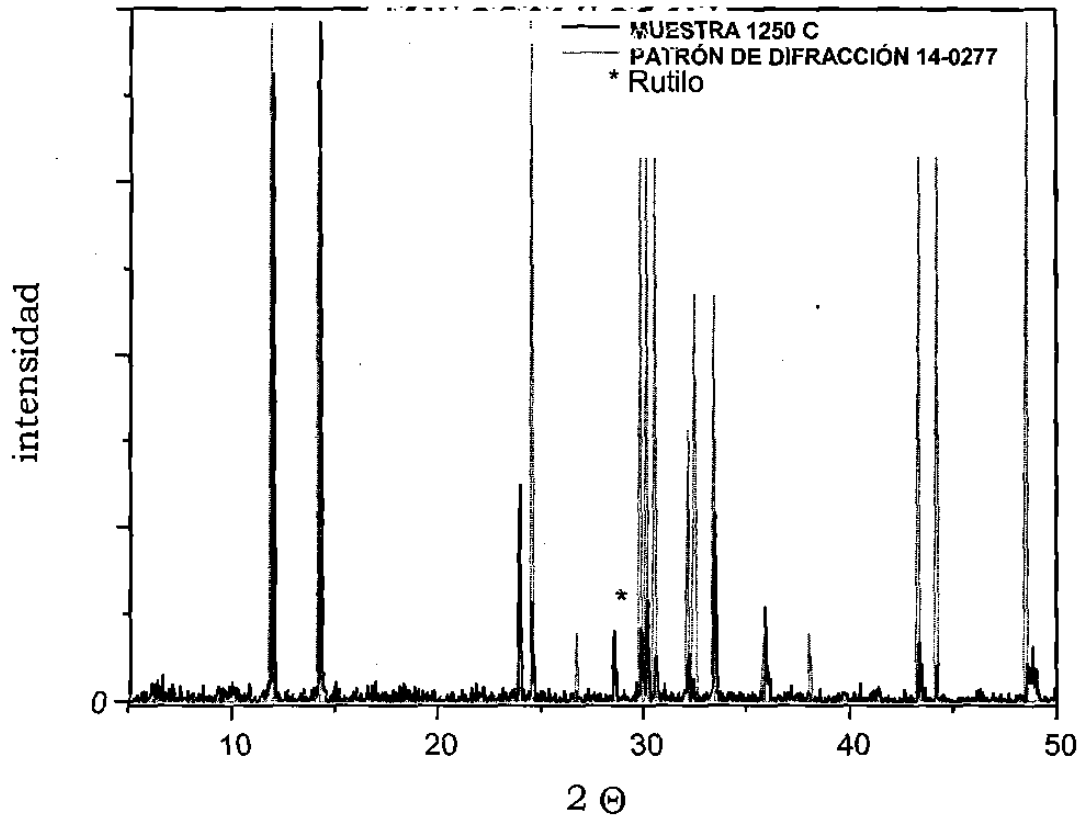


Fig. 4.15 Difractograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Estado Sólido

UV-Vis (RD)

En la Figura 4.16 se observa la transición electrónica en el borde de absorción del cual se obtienen datos para el cálculo de la E_g . La extrapolación de la pendiente hacia el eje de las x se realiza a longitudes de onda aproximadamente de 400 nm, los cálculos de E_g fueron realizados de acuerdo a la ecuación $E_g = h\nu$ (apéndice A). El valor de la Banda de Energía Prohibida es de 3.08 eV, lo que indica la energía requerida para que los electrones de la banda de valencia salten a la de conducción.

COMPUESTO	INTERSECCIÓN	E_g (Ev)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	401.84	3.08

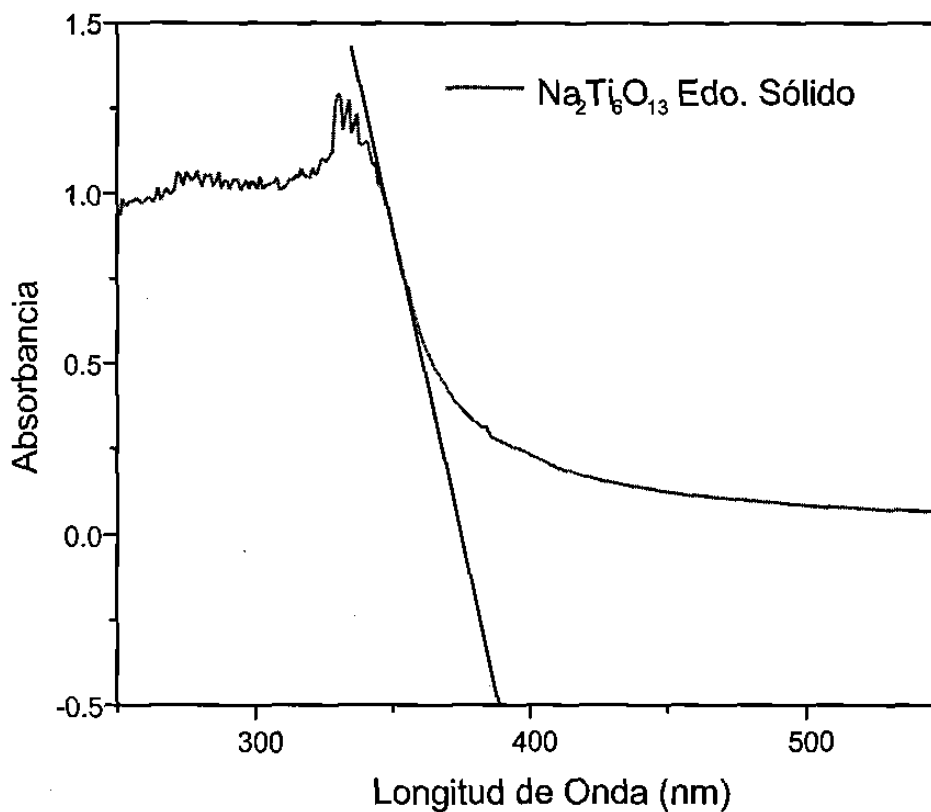


Fig. 4.16 Espectros UV-Vis de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para el cálculo de la E_g , sintetizados por Estado Sólido.

Adsorción de Nitrógeno

Como es de esperarse, estos materiales se encuentran sinterizados, debido a las altas temperaturas a las que se obtienen y a los largos tiempos de residencia. (Fig. 4.17). La isoterma muestra que estos materiales son compuestos de baja área superficial ya que se observa que a muy altas presiones adsorbe poco gas (nitrógeno). Se observa que la desorción y adsorción son similares, es decir, el lazo (diferencia entre el camino de adsorción y desorción) es muy pequeño. Esto debido a que las muestras son poco porosas. Los valores de los análisis texturales se encuentran en la Tabla 4.5. Las isotermas son de tipo III, indicando materiales de área superficial muy pequeña.

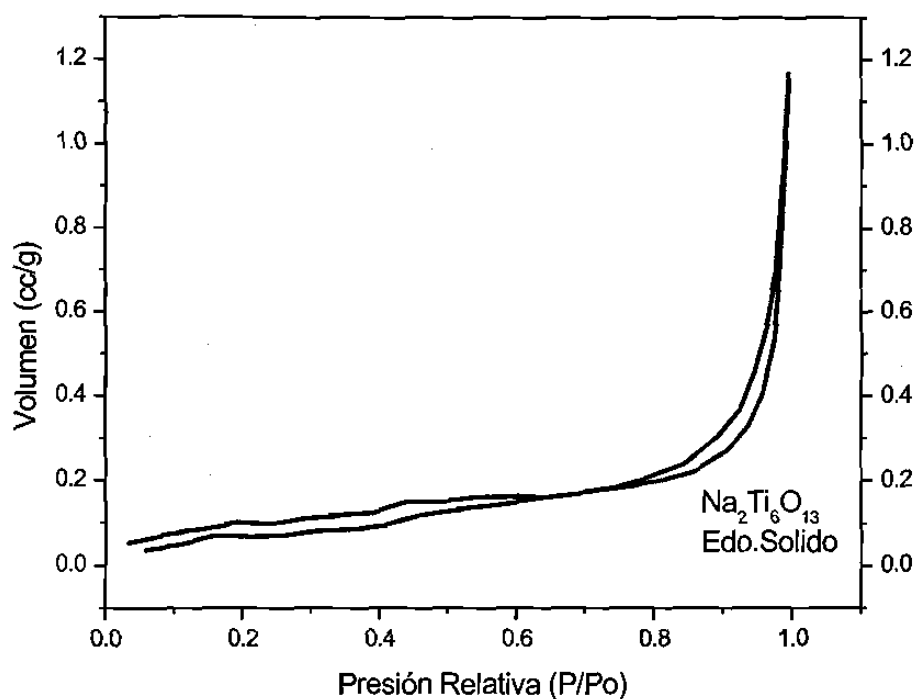


Fig. 4.17 Isoterma de adsorción y desorción de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido

Tabla. 4.5 Valores de análisis textural de compuestos sintetizados por Estado Sólido de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

PH	Area Superficial (m^2/g)	Tamaño de Poros (Å)	Volúmen de Poros (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis
SODIO	0.388	162.4	0.0001	V	-

Estudios de Actividad Catalítica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por Estado Sólido

Como se muestra en la Figuras 4.18 y 4.19 las muestras preparadas por estado sólido, presentan una buena actividad en la fotodegradación de la 2,4-DNA. Para este hexatitanato de sodio la degradación total se logra hasta los 200 minutos.

Los valores de tiempo de vida media y constantes se presentan en la Tabla 4.6. Es importante señalar que esta muestra posee menor Energía de Banda Prohibida que los compuestos sintetizados por el método sol-gel, y en áreas superficiales obtiene las mas bajas debido al grado de sinterización. Tabla 4.5.

Mediante estudios de DRX se conoce que estas muestras debido a que se sintetizan a altas temperaturas y tiempos de residencia prolongados, estas son más cristalinas que las sintetizadas por sol-gel, pues tienen un porcentaje alto de intensidad en sus reflexiones.

Tabla. 4.6 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado por Estado Sólido

PH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	K_1 (10^6)	K_2	K_1K_2	$t_{1/2}$ (min)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	1250	4.705	0.235	0.111	22

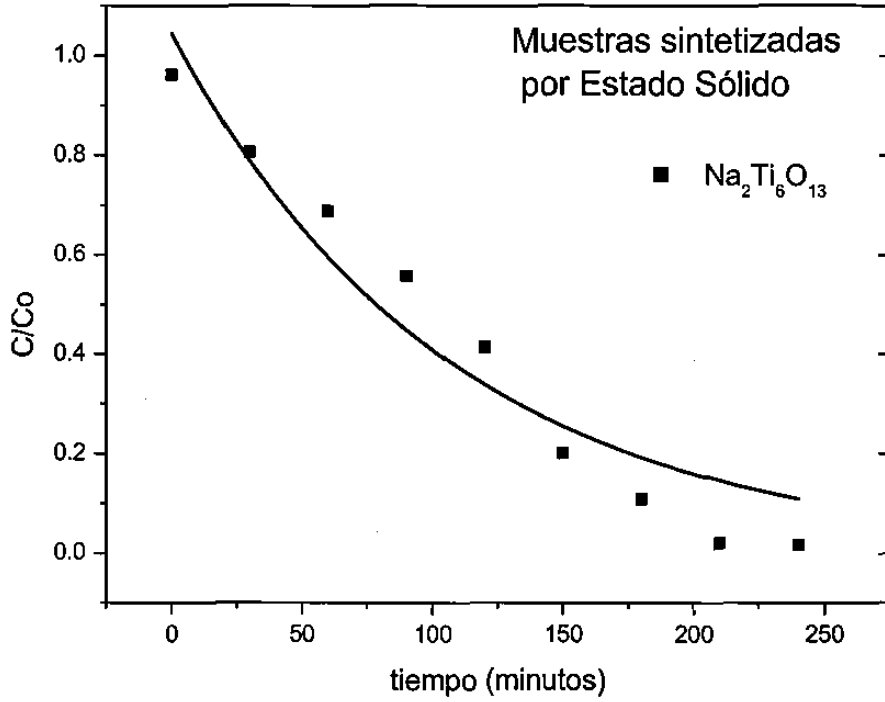


Fig. 4.18 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ES

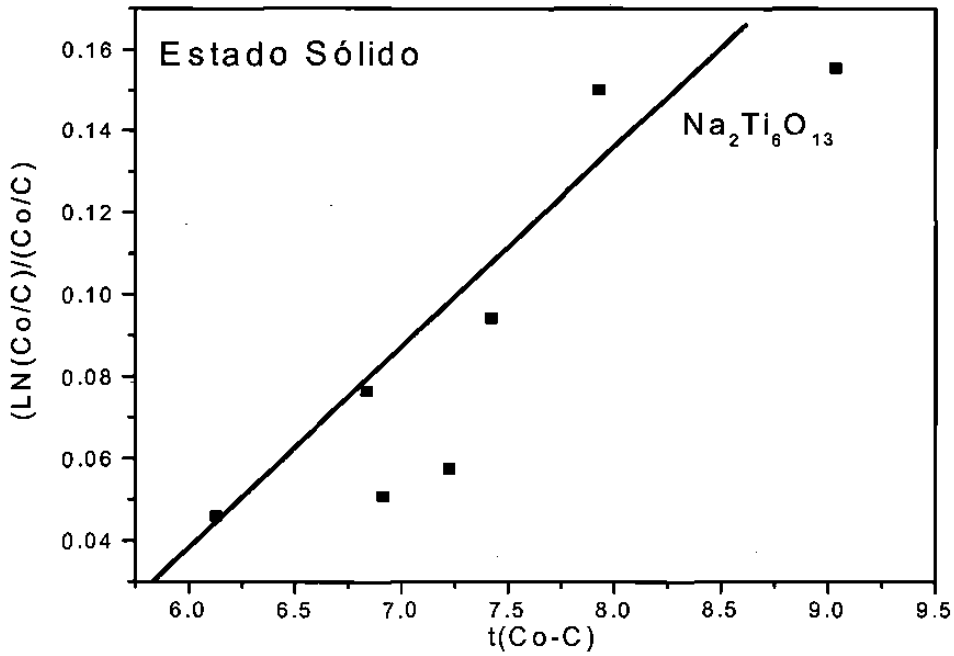


Fig. 4.19 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por Estado Sólido.

4.2.2 Síntesis vía Sol-gel de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sintetizado a pH ácido.

DRX.

Los difractogramas (Fig. 4.20) indican que a temperaturas menores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene la principal reflexión del TiO_2 en su forma alotrópica anatasa. Sin embargo, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ aparecen algunas reflexiones debidas al titanato de sodio reportado, mientras que a $800\text{ }^\circ\text{C}$ podemos observar casi una total desaparición de la reflexión de anatasa, indicándonos que esta ya ha reaccionado, formando la estructura cristalina del hexatitanato de sodio.

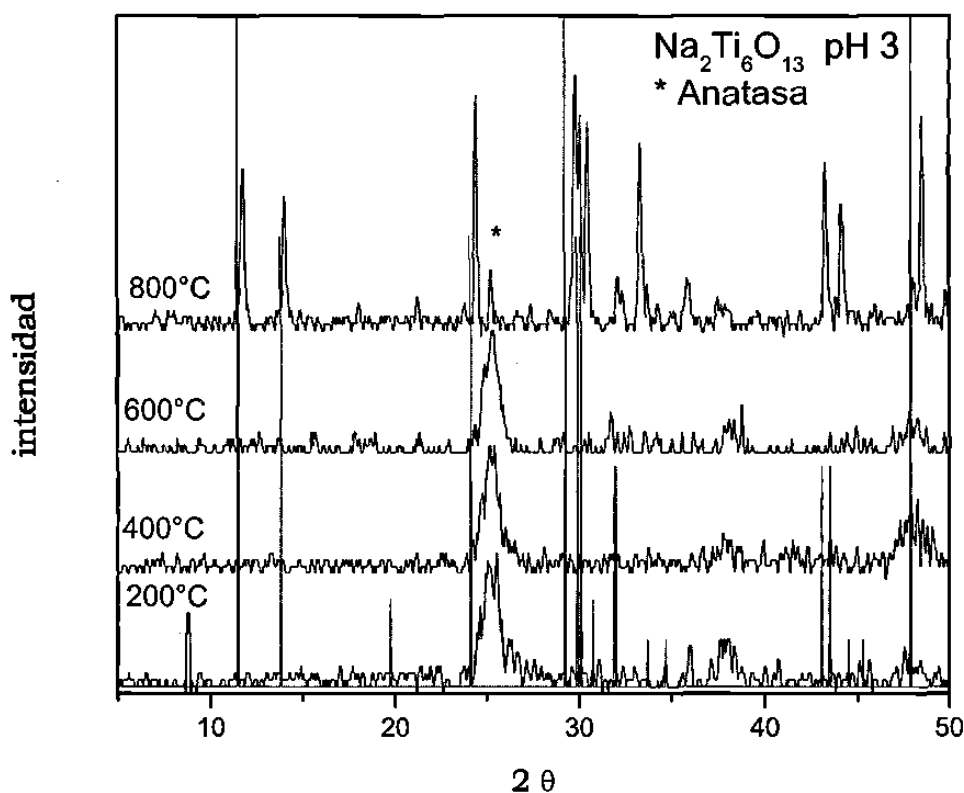


Fig. 4.20 Difractograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sol-gel pH 3

Caracterización por ATD-ATG

El termograma del hexatitanato de sodio sintetizado a pH 3 es mostrado en la Figura 4.21, en el ATG (curva *a*) se muestran las pérdidas de restos de alcohol a 59 °C con una pérdida de peso de 2.96%. A mayores temperaturas se aprecia una pérdida de aproximadamente del 20% de peso correspondiente a la deshidroxilación. Mientras que las pérdidas de peso a más altas temperaturas son insignificantes. En el ATD (curva *b*) se puede observar a 677°C un pico exotérmico que se atribuye a la transformación amorfo-cristalina del material esto corroborado por los estudios de DRX.

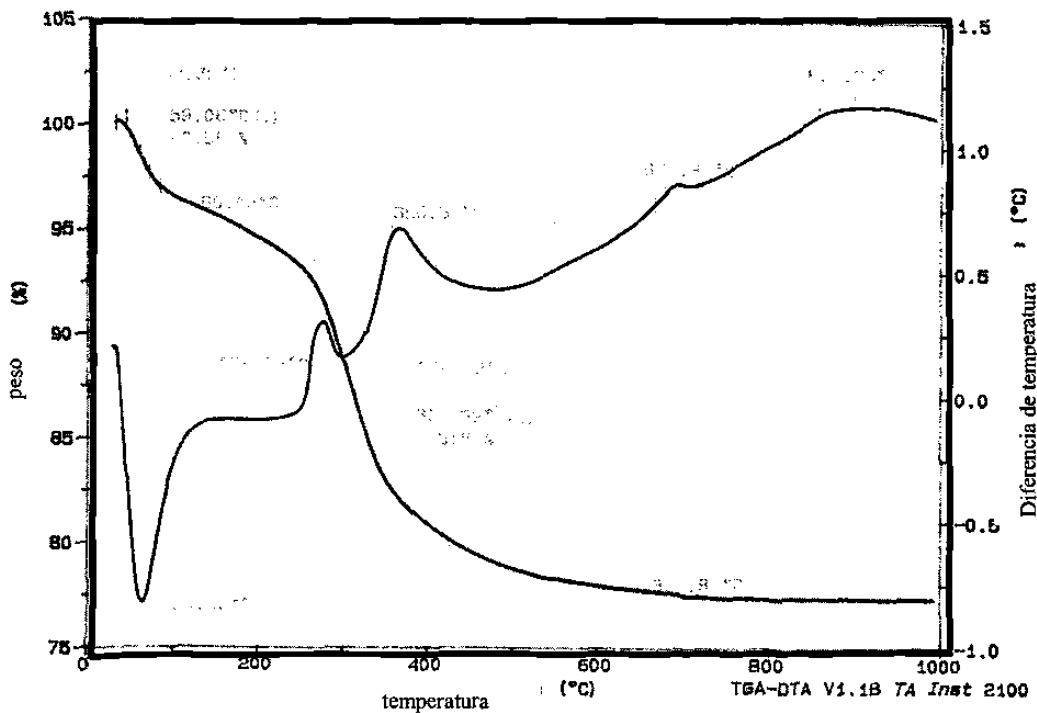


Figura 4.21. Termograma de muestra fresca de Na₂Ti₆O₁₃ sintetizado a pH 3, 10°C/min, atm N₂.

FTIR

Las muestras de titanato de sodio sintetizadas a pH ácido mostraron comportamientos parecidos a los hexatitanatos de litio (Fig. 4.22). A bajas temperaturas encontramos compuestos orgánicos que no se han desorbido, pero es notorio observar que a medida que aumenta la temperatura, estas bandas van disminuyendo como se observa en los espectros (bandas dentro del intervalo de 1400-1650 cm^{-1}). Es importante distinguir que a este pH las muestras se encontraron muy hidroxiladas ya que a 800 °C todavía presentan bandas de OH (3426 cm^{-1}).

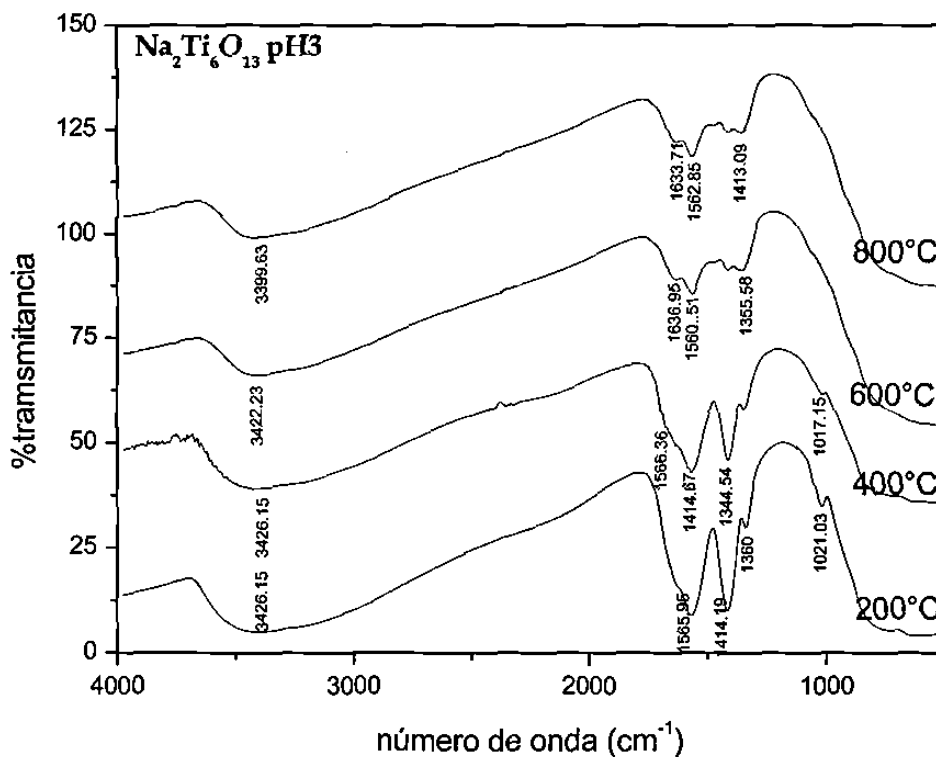


Figura 4.22. Espectros de FTIR de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 3

UV-Vis (Reflectancia Difusa)

Las bandas de absorción para estos compuestos se observan en la región de 300-400 nm (Fig. 4.23). Se puede observar que entre mayor sea la temperatura de calcinación, el borde de absorción se corre hacia la izquierda a menores longitudes de onda.

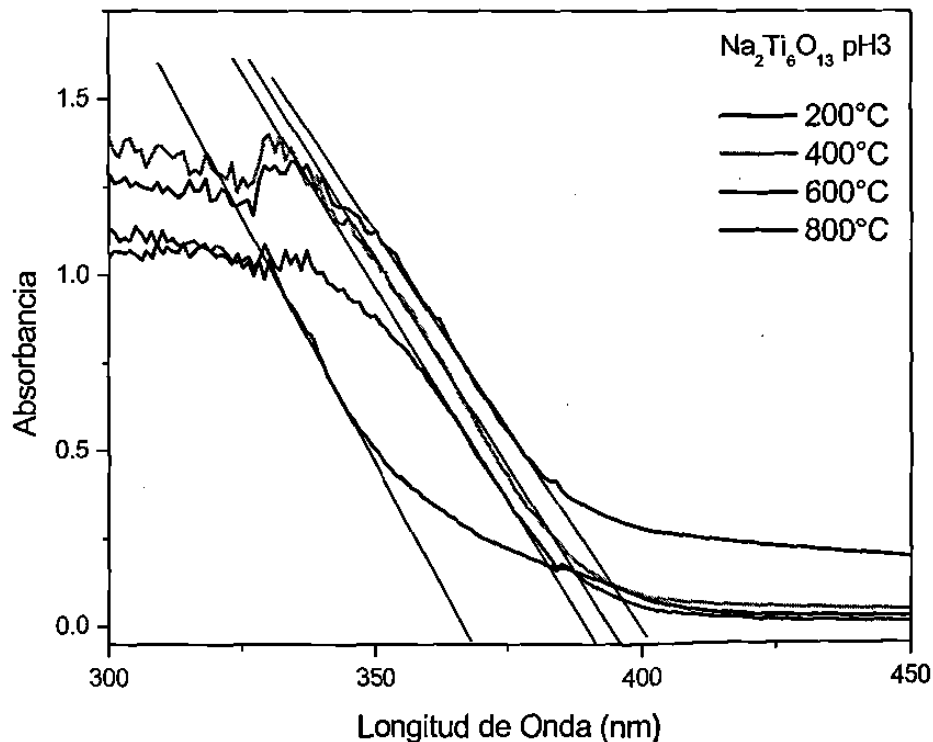


Fig. 4.23 Espectro UV-Vis de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizados por Sol-gel pH 3, para el cálculo de valores de E_g .

La Tabla 4.7 muestra los valores de las Bandas de Energía Prohibida para las muestras estudiadas. En estas se observa que al comparar los resultados con el valor obtenido por Estado Sólido, el cual presenta mayor cristalinidad, su E_g es mayor que el registrado para el compuestos sintetizado por Estado Sólido, lo cual nos lleva a pensar que los valores de E_g se ven afectados mas por la estructura cristalina que por el área superficial ya que por Estado Sólido el compuesto se

encuentra completamente cristalino. Cabe recordar que por el método sol-gel la estructura cristalina se obtiene a 677°C, aunque a 600 °C en los difractogramas se pueden observar pequeñas reflexiones de los picos más intensos de la fase.

Lo que se tiene en la muestra a temperaturas menores de 600 °C es una mezcla de anatasa y óxidos que todavía no han reaccionado. A medida que aumenta la temperatura empieza a reaccionar y formarse el titanato de sodio, y al administrarle más energía el sistema se vuelve más cristalino, contribuyendo a que la red cristalina se vaya perfeccionando, quedando libre de defectos y vacancias, aumentado por consiguiente la E_g del compuesto.

Tabla 4.7 . Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales

Temperatura Calcínación (°C)	E_g (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volúmen de Poro (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis
1250	3.04	0.388	162.4	0.000138	III	A-Poros Cilíndricos
800	3.4	7.7	29.6	0.152	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.2	60.7	194.7	0.412	V	A-Poros Cilíndricos
400	3.4	73.1	158.9	0.378	V	C-Poros Interconectados
200	3.3					

∞ Adsorción de Nitrógeno.

Se puede apreciar que en las isotermas correspondientes a las muestras tratadas a 400° y 600 °C (Figura 4.24) el valor adsorbido es mucho mayor que para la isoterma correspondiente a la muestra tratada a 800 °C. El titanato de sodio se obtiene desde los 600 °C, mientras que a 800 °C lo que se observa por DRX es el crecimiento del grado de cristalinidad.

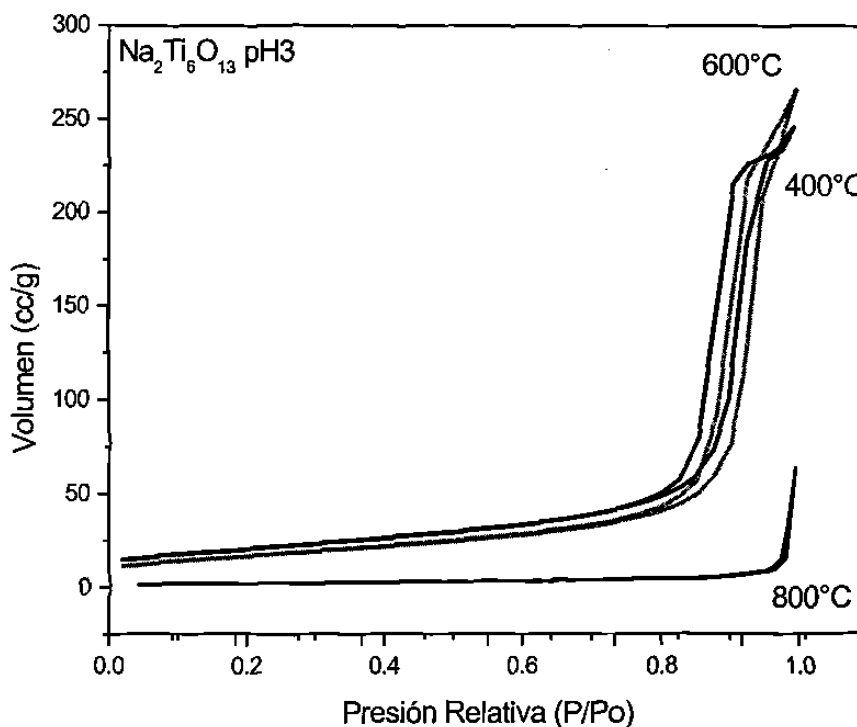


Fig. 4.24 Isotermas de adsorción y desorción de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Sol-gel pH 3 a diferentes temperaturas.

La mayor contribución al volumen a 600 °C de calcinación la ocasionan poros de tamaños aproximados a 194 Å (Tabla 4.7) pues antes de llegar a esta temperatura se desorben la mayoría de compuestos orgánicos que hayan quedado atrapados y agua químicamente enlazada no dejando suficiente tiempo para que se cierren nuevamente los poros, por lo que estos poseen un tamaño es grande. La forma de los poros es cilíndrica, a 800 °C son estrechos e interconectados entre si.

Los valores de las áreas superficiales siguen un comportamiento normal, es decir, son inversamente proporcionales al aumento de temperatura, tal como la mayoría de los materiales.

Prueba de Actividad Fotocatalítica del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 3

Los comportamientos de los hexatitanatos de sodio sintetizados a pH 3 son mostrados en la Figura 4.25, observándose la degradación de la 2,4-DNA al 100% en tiempos de 200 minutos aproximadamente. La muestra que presenta mejor actividad de degradación es la calcinada a 600 °C (67 min).

En la Figura 4.26 se muestra el comportamiento de los hexatitanatos según el comportamiento del modelo de Langmuir-Hiselwood, en donde se observa que la muestra que presenta mayor actividad es la calcinada a 600 °C. A esta muestra le sigue la calcinada a 800 °C seguida por la calcinada a 400 °C. Hay que recordar que a 600 °C se tiene primordialmente anatasa con un área superficial grande, factor que influye en la buena actividad catalítica. A 400 °C también se tiene anatasa, pero el valor de E_g es mayor que el reportado para la muestra calcinada a 600 °C, de ahí si mayor actividad. Los valores de los parámetros cinéticos se encuentran en la Tabla 4.8.

Tabla. 4.8 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH.3

pH	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$T_{1/2} \text{ (min)}$
3	400	-2.4060	-5286	0.012	297
3	600	-8.9735	-2870	0.026	67
3	800	-3.4733	-41387	0.014	121

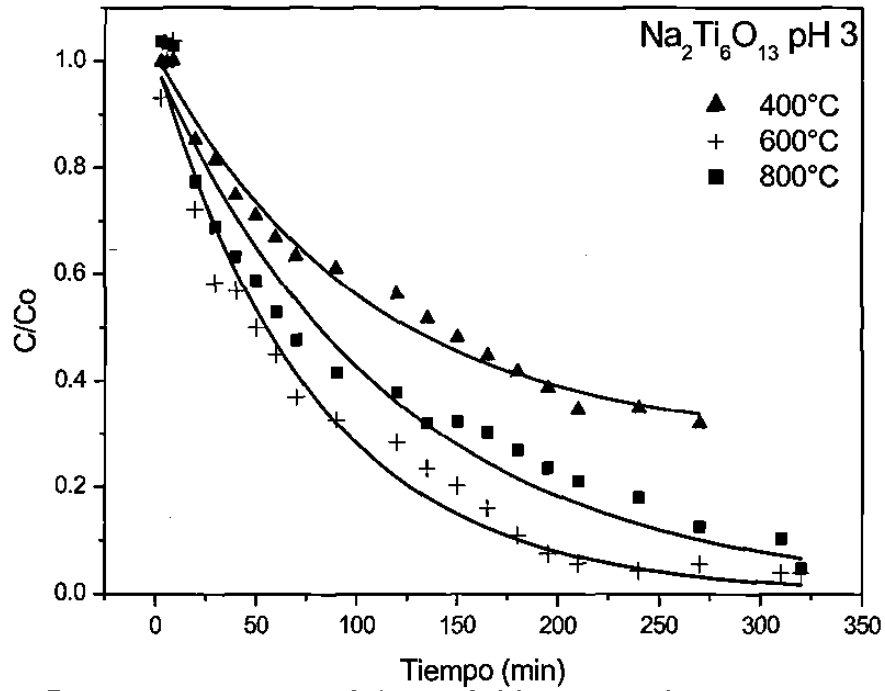


Fig. 4.25 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH 3

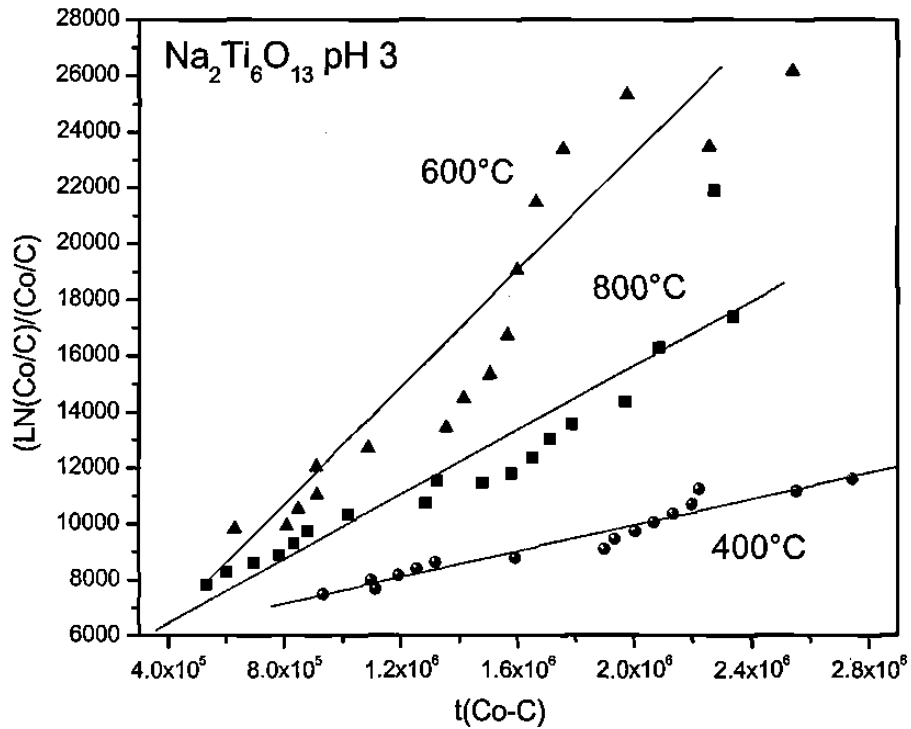


Fig. 4.26 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparado a pH 3 y tratado a diferentes temps.

Síntesis vía Sol-gel**b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a un pH básico.****☞ Caracterización por DRX**

Para las muestras obtenidas a pH 9 se obtuvieron resultados similares a los obtenidos a pH ácido. Fig. 4.27. A temperaturas menores a 800 °C se puede observar la principal reflexión de anatasa a 600 °C, la cual va decreciendo de intensidad conforme aumenta la temperatura. A 800 °C solo se observan las reflexiones causadas por el hexatitanato de sodio. Observándose que las muestras a comparación de las sintetizadas a pH 3 son mas cristalinas que las sintetizadas a pH 9, pues su intensidad es mayor.

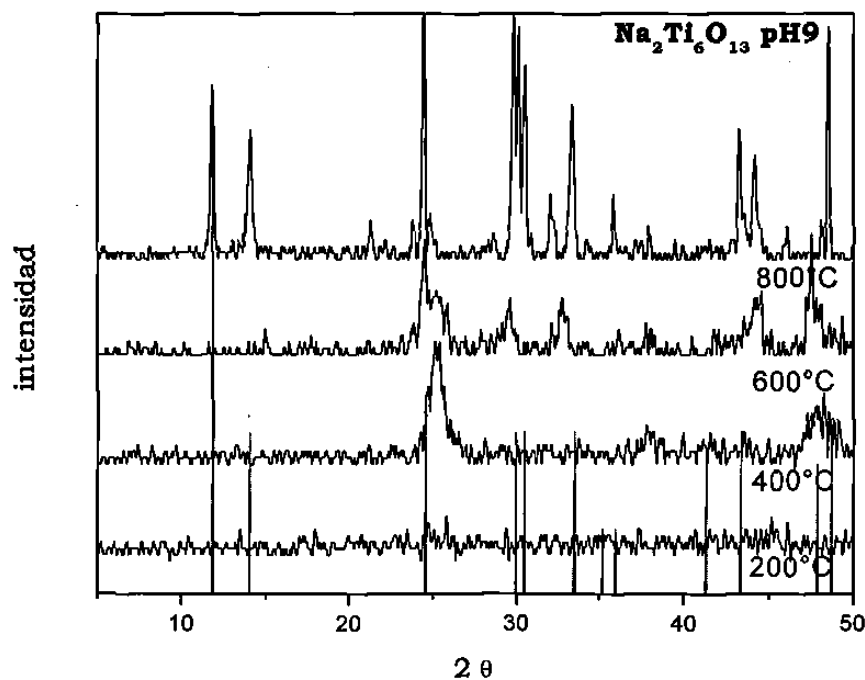
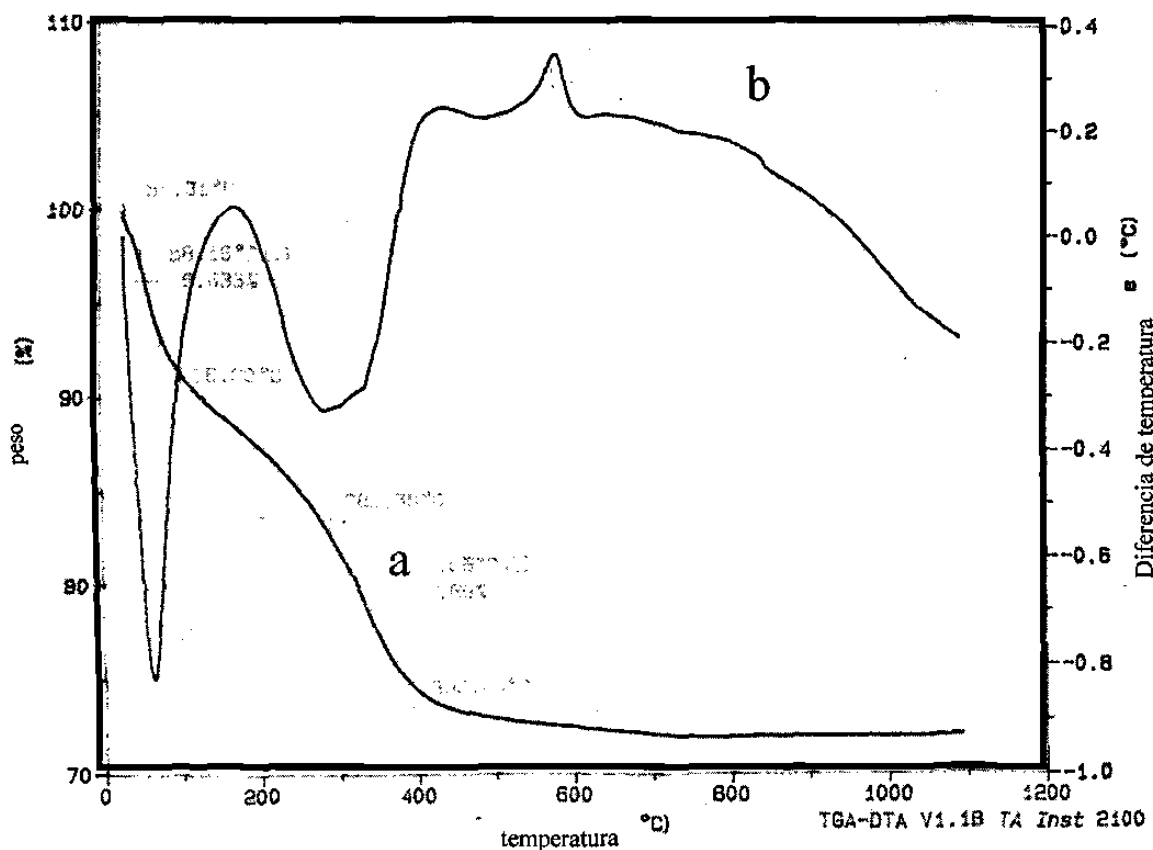


Fig. 4.27 Difractograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparada por el método Sol-gel a pH 9 y tratada a diferentes temperaturas.

Caracterización por ATD-ATG

A pH 9 el termograma muestra en la curva de ATG (a) (Fig. 4.30), a temperaturas de aproximadamente 50°- 78 °C, una desorción de los solventes que se encuentran ocluidos en la red, con una pérdida de alrededor del 9% del peso de la muestra. Hasta los 289 °C se registra una ligera pérdida de peso del 5% debida a hidroxilos físicamente enlazados, mientras que a mayores temperaturas hay una pérdida abrupta de hidroxilos químicamente enlazados hasta los 450 °C con una pérdida aproximada del 19%. La curva de ATD (b) muestra un pico exotérmico a 589 °C el cual es atribuido a la cristalización del hexatitanato de sodio.



4.28 Termograma de muestra fresca del compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ de pH 9, 10°C/min, atm N_2

☞ Caracterización por FTIR

Fig. 4.29 Al igual que las muestras preparadas con un pH de síntesis ácido, estas exhiben bandas a bajas temperaturas ocasionadas por los residuos orgánicos presentes en la red. Al aumentar la temperatura estas bandas desaparecen, solo las correspondientes a los enlaces M-O se definen. Es importante señalar que las bandas correspondientes a los grupos OH (aprox. 3468 cm^{-1}) en las muestras tratadas a 600 °C y 800 °C son más pronunciadas para las muestras sintetizadas a pH 3. Es decir, que para las muestras sintetizadas a pH ácido apenas se distinguen las bandas, esto es ocasionado ya que a pH ácido se favorece la hidrólisis quedando atrapados en la red grupos OH, mientras que en medio básico se favorece la condensación.

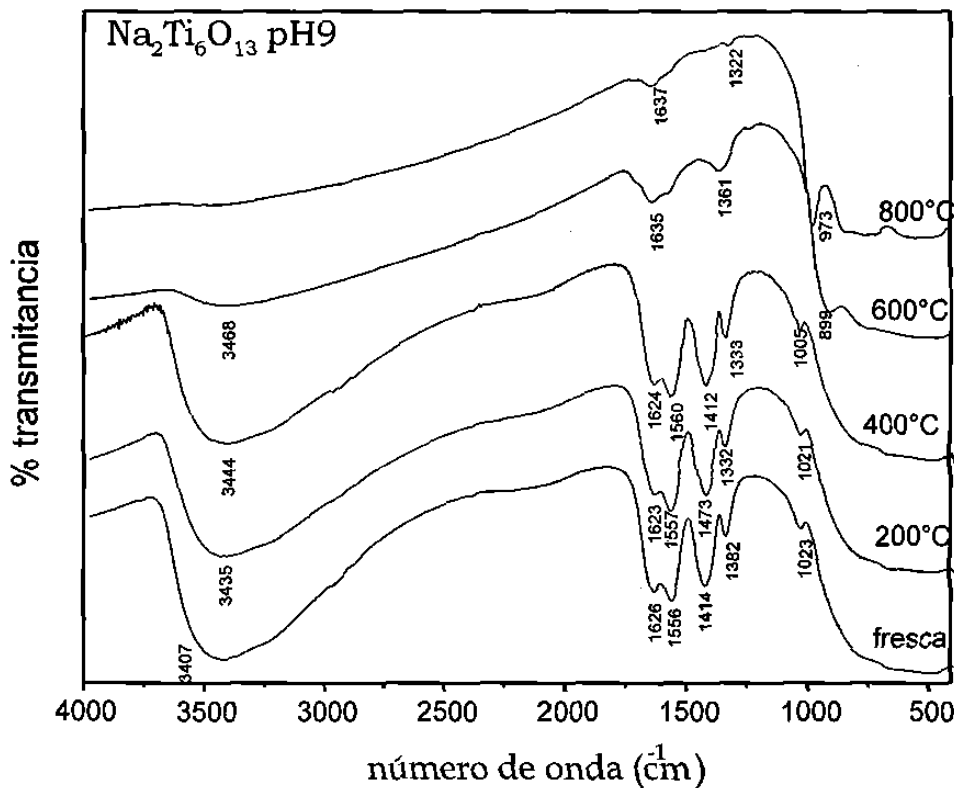


Fig. 4.29 Espectro FTIR de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH9 a diferentes temperaturas de calcinación.

Caracterización por UV-Vis (RD)

Los espectros obtenidos para las muestras del hexatitanato de sodio sintetizado a pH 9 calcinado a diferentes temperaturas se observan en la Fig. 4.30. Este espectro muestra que los bordes de banda se encuentran concentrados cerca de los 350 nm. Los valores de las E_g (Tabla 4.9) muestran que para el hexatitanato de sodio entre menos cristalino sea, menor será la E_g que presenten.

Al comparar los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas a pH 3, puede notarse que los valores para estas muestras son menores que para aquellas sintetizadas a pH básico. Esto es semejante a lo que sucede con el hexatitanato de litio, debiéndose al mayor grado de hidroxilación que presentan a pH 3.

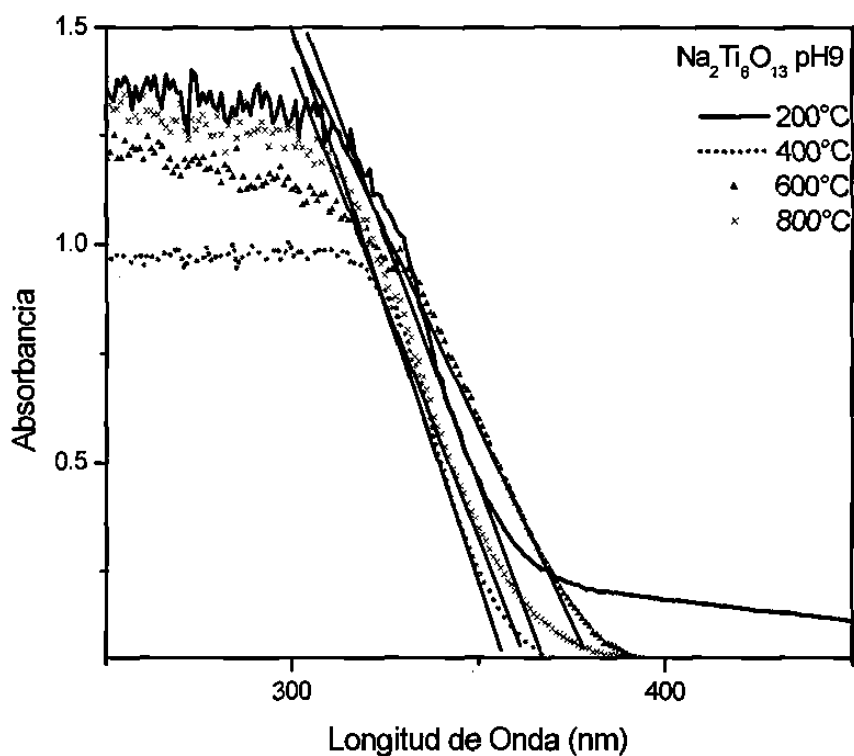


Fig. 4.30 Espectro UV-Vis de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizados por Sol-gel a pH 9, para el cálculo de valores de E_g .

Tabla 4.9 . Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a pH 9

Temperatura Calcificación (°C)	Eg (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)	Tipo de Isotherma	Tipo de Histéresis
800	3.45	15.4	-	1.043	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.26	59.2	529.9	0.642	III	A-Poros Cilíndricos
400	3.43	320.3	101.6	0.181	V	C-Poros Interconectados
200	3.38					

Caracterización por Adsorción de Nitrógeno

Las isothermas originadas se muestran en la Figura 4.31, la isoterma correspondiente a la muestra calcinada a 400 °C exhibe gran absorción de gas en comparación con las restantes, mostrando así mismo una marcada diferencia en la histéresis. Esto significa que es una muestra porosa que emplea más energía para desorberse, debido a la cantidad de poros y a la forma de los poros.

A 400 °C el diámetro de poros de mayor contribución al volumen es de aproximadamente 101.6 Å.

La isoterma de la muestra calcinada a 600 °C el tamaño de poro es de 529.9 Å (Tabla 4.13). Cabe recordar que esta es la etapa en donde más rápidamente se desorben residuos orgánicos por lo que a su salida origina la formación de poros, mientras que la muestra calcinada a 800 °C está sinterizada pues no presenta distribución de poros. A esa temperatura la red se ha contraído y cerrado los poros.

Los valores de áreas superficiales arrojaron típicos comportamientos al aumentar la temperatura. A 800 °C se obtiene el valor menor en área superficial (15.4 m²/g).

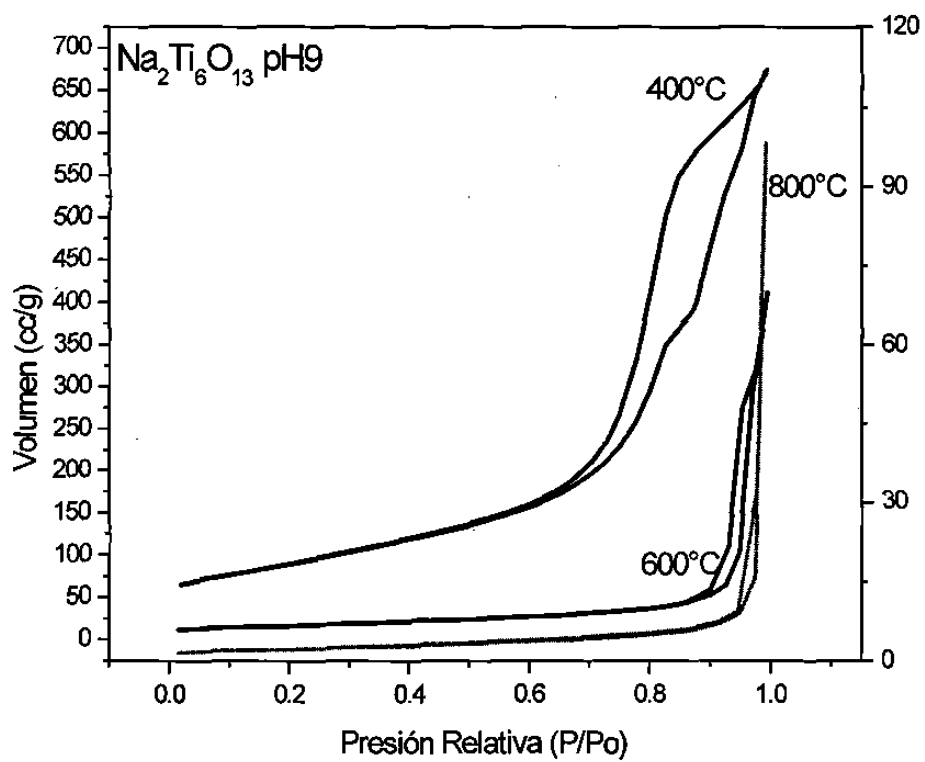


Fig. 4.31 Gráfico de isoterma de muestras calcinadas a diferentes temperaturas del compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH 9.

Prueba de Actividad Fotocatalítica del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 9

El comportamiento de las muestras sintetizadas a pH 9 y calcinadas a diferentes temperaturas se muestra en las Figuras 4.32, 4.33; en donde puede apreciarse que la muestra que presenta mayor actividad de fotodegradación es la calcinada a 800 °C, siguiéndole la de 400 °C y por último la de 600 °C.

Se debe recordar que la muestra calcinada a 400 °C contiene en su mayoría anatasa, un polimorfo del dióxido de titanio quien presenta una buena actividad catalítica. El comportamiento de la muestra calcinada a 600 °C es similar a la anterior calcinada a 400 °C. Sin embargo la calcinada a 600 °C es la correspondiente al hexatitanato de sodio y muestra mayor actividad ($t_{1/2}=42'$) que aquella preparada a pH ácido ($t_{1/2}=67'$).

Todas las muestras sintetizadas a pH 9 presentan mejor actividad que las sintetizadas a pH ácido de acuerdo a los parámetro cinéticos 4.10. Aunque presentan una mayor E_g que las sintetizadas a pH 3, pero es mayor su área superficial según la Tabla 4.9. Los valores de actividad pueden corroborar el comportamiento de la degradación observándose que entre mas actividad es menor el tiempo de vida media Tabla 4.10. El tiempo de vida media menor es el

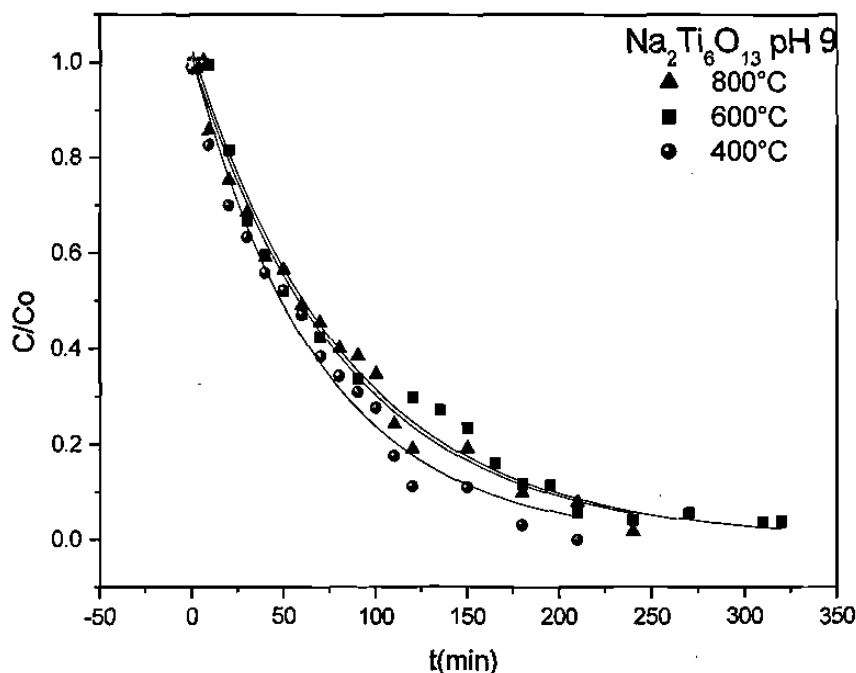


Fig. 4.32 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH 9

correspondiente a la muestra calcinada a 800 °C, con un valor de 38 min. La Fig. 4.33 muestra el comportamiento según el modelo Langmuir-Hiselwood de los titanatos de sodio sintetizados a pH básico.

Tabla. 4.10 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 9

PH	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$T_{1/2}$ (min)
9	400	3.0486	13777	0.042	41
9	600	1.2115	34048	0.041	42
9	800	3.0313	15010	0.046	38

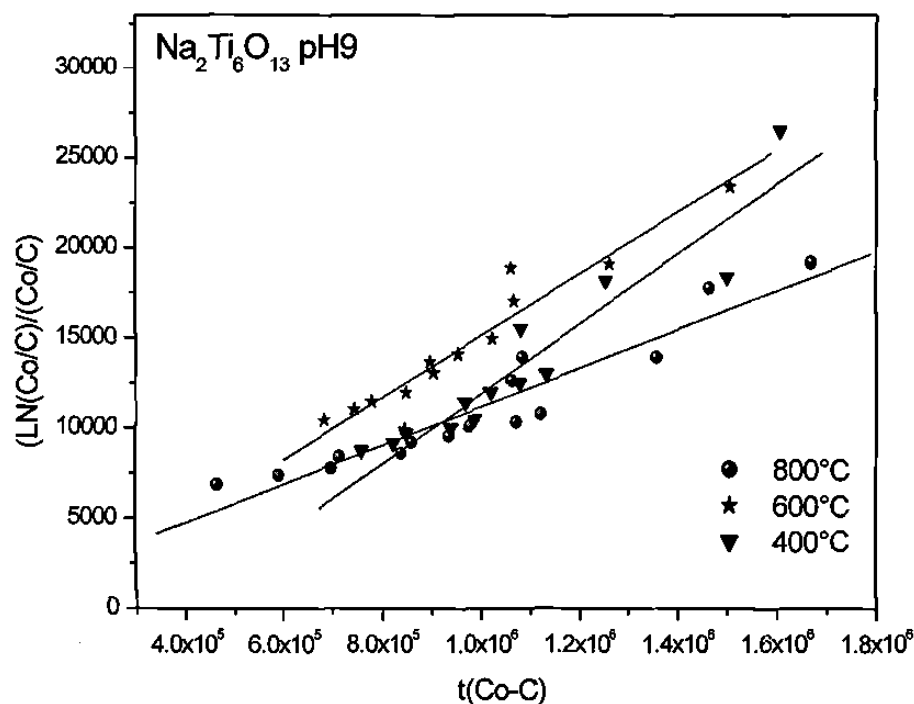


Fig. 4.33 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparado a pH 9 y tratado a diferentes temps.

4.3 Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica del $K_2Ti_6O_{13}$

4.3.1 Síntesis vía Estado Sólido de $K_2Ti_6O_{13}$

DR X

El $K_2Ti_6O_{13}$ fue obtenido a 1250°C por un período de 72 hrs mediante reacción del estado sólido. Su patrón de difracción es mostrado en la Figura 4.34, este confirma que a esta temperatura es obtenido, aunque se señala ausencia sistemática de una reflexión a los 21° . Las reflexiones concuerdan con las reportadas con los datos obtenidos en bibliografía (13-0574)⁵².

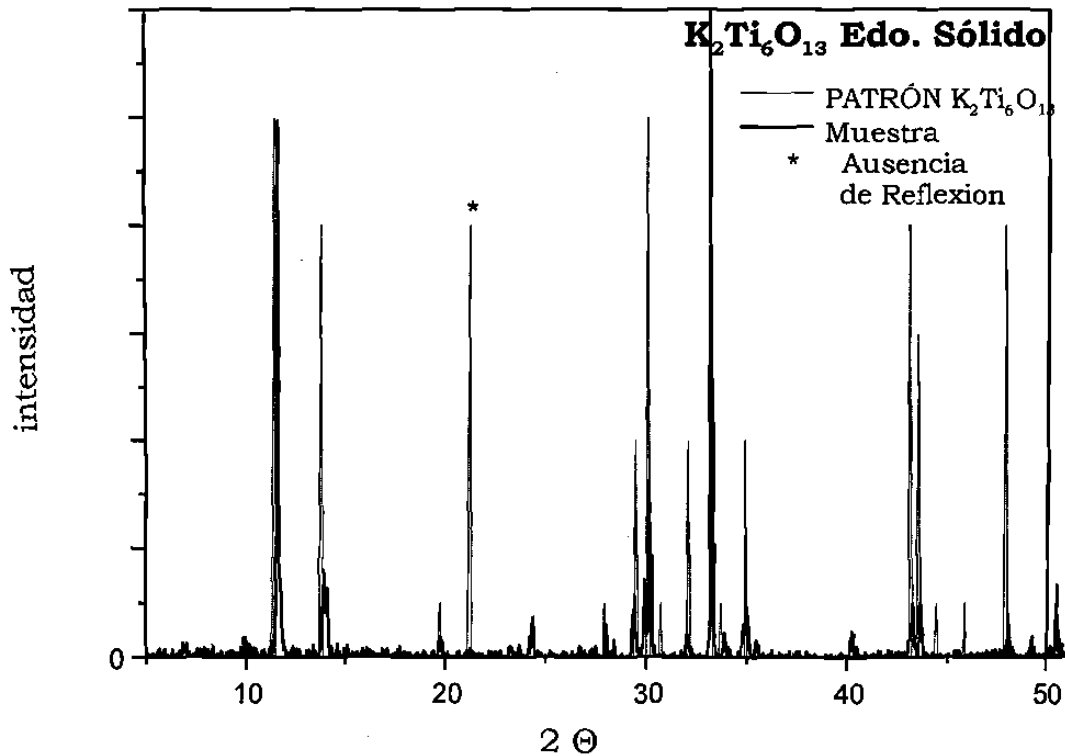


Fig. 4.34 Difractograma de $K_2Ti_6O_{13}$ Sol-gel pH3

UV-Vis (RD)

El espectro de este compuesto sintetizado por estado sólido (Fig. 4.35), muestra el comportamiento de este cuando es irradiado por luz con una longitud de onda determinada. Es aproximadamente a 450 nm la energía suministrada para que los electrones de la banda de valencia se exciten y salten a la banda de conducción, esto con un abrupto ascenso hasta un máximo, donde los electrones ya están en la banda de conducción.

La extrapolación de la pendiente hacia el eje de las x da una longitud de onda aproximadamente de 400 nm, los cálculos de E_g resultaron con un valor de 3.04 eV.

COMPUESTO	INTERSECCION	$E_g(\text{Ev})$
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	407.94	3.04

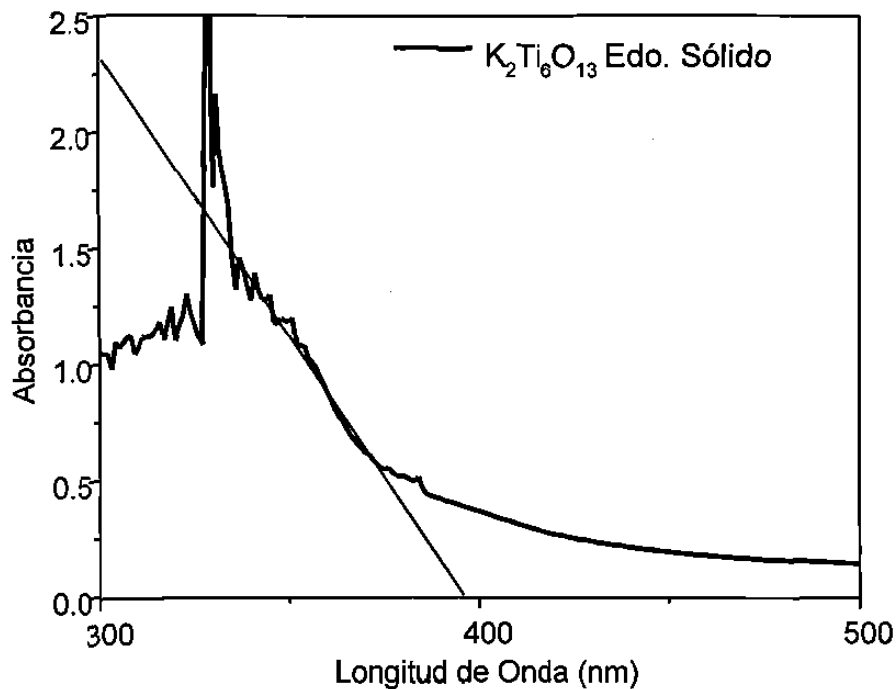


Fig. 4.35 Espectros UV-Vis de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para el cálculo de la E_g , sintetizados por Estado Sólido.

Adsorción de Nitrógeno

La isoterma indica que estos materiales son compuestos de baja área superficial ya que se observa que solo a muy altas presiones adsorbe poco gas (nitrógeno) (Fig. 4.36). Los valores de los análisis texturales son reportados en la Tabla 4.11.

La pequeña diferencia en el lazo de histéresis es también ocasionada por la baja porosidad en las muestras.

Tabla. 4.11 Valores de análisis textural de compuestos sintetizados por Estado Sólido

PH	Area Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis
Hexatitanato de potasio	0.4	132	0.001	V	-

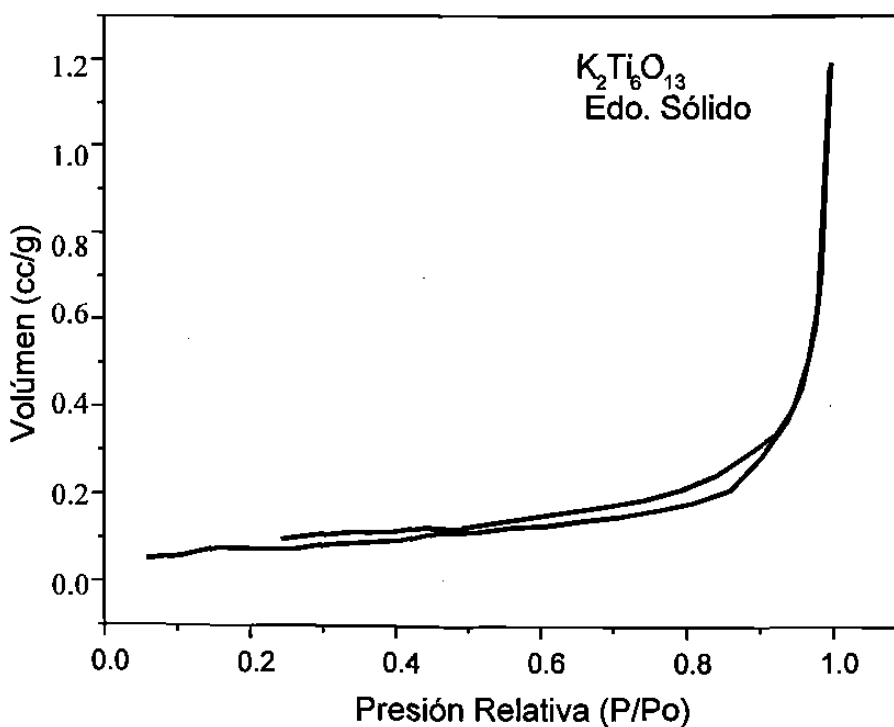


Fig. 4.36 Isothermas de adsorción y desorción de K₂Ti₆O₁₃

Estudios de Actividad Fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ vía Estado Sólido

Como se muestra en la Figuras 4.37 y 4.38, las muestras preparadas por estado sólido, presentan una buena actividad en la degradación fotocatalítica de la 2,4-DNA. Para el titanato de potasio es a los 150 minutos cuando se presenta aproximadamente el 96% de degradación total, mientras que para el de sodio es hasta los 200 minutos cuando se presenta este porcentaje de degradación.

Los valores de tiempo de vida media y constantes se presentan en la Tabla 4.12. En donde se obtiene un valor de tiempo de vida media obtenida por estado sólido ($t_{1/2}=15.6'$). Es importante señalar que estas muestras poseen la menor Energía de Banda Prohibida que los compuestos sintetizados por Sol-gel como se apreciará posteriormente, y en áreas superficiales son las más bajas debido al grado de sinterización, de las muestras.

Mediante estudios de DRX se conoce que estas muestras debido a que se sintetizan a altas temperaturas y tiempos de residencia prolongados, son más cristalinas que las sintetizadas por sol-gel, pues exhiben un alto porcentaje en la intensidad de sus reflexiones.

Tabla. 4.12 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por Estado Sólido

PH	Temperatura (°C)	K_1 (10 ⁶)	K_2	K_1K_2	$t_{1/2}$ (min)
Hexatitanato Potasio	1250	5.4831	0.2950	0.1618	15.6

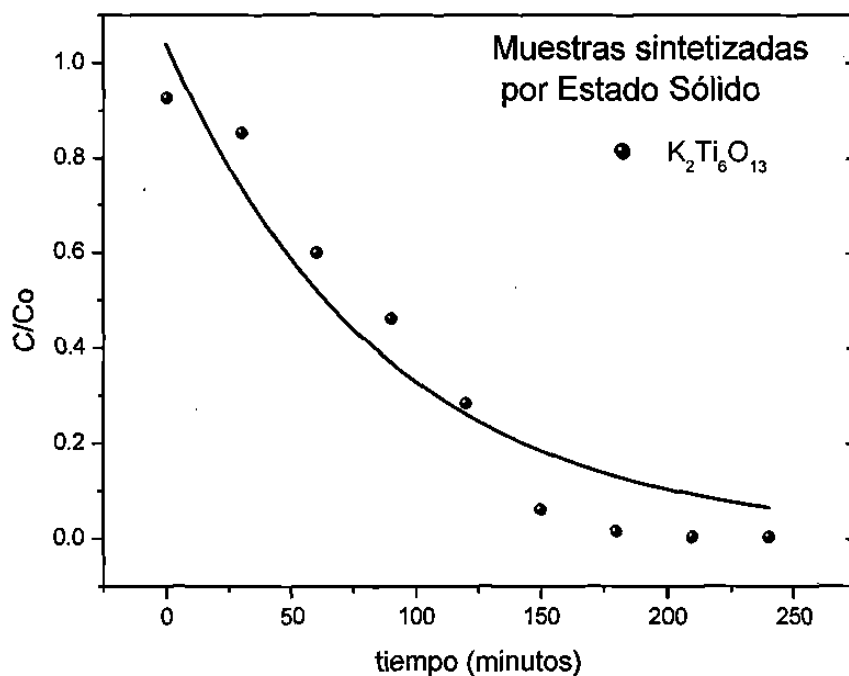


Fig. 4.37 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por Estado Sólido

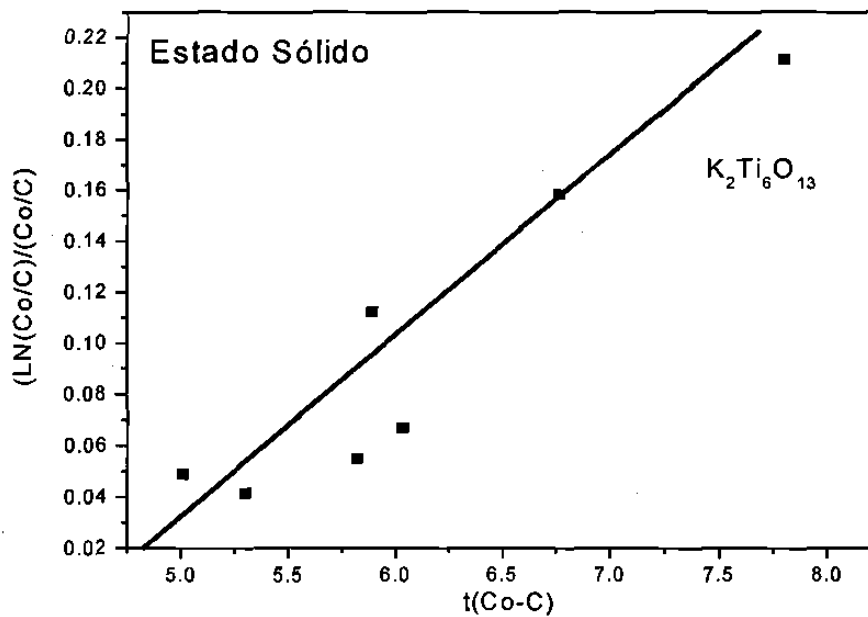


Fig. 4.38 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por Estado Sólido.

4.3.2 Síntesis vía Sol-gel de $K_2Ti_6O_{13}$

a) A un pH ácido de síntesis.

Caracterización por DR X

El difractograma del gel del hexatitanato de potasio tratado a bajas temperaturas mostró una reflexión ancha y de poca intensidad correspondiente a anatasa, tanto a 200° como a 400 °C (Fig. 4.39). A 600 °C se observan las reflexiones más importantes para el hexatitanato de potasio, pero en la muestra calcinada a 800 °C las reflexiones son completamente diferentes, las cuales son identificadas como rutilo, un polimorfo de dióxido de titanio estable a altas temperaturas, es probable que esta fase de hexatitanato de potasio sea metaestable y al seguir aumentando la temperatura arriba de 600 °C empiece a transformarse en otra especie cristalina (rutilo).

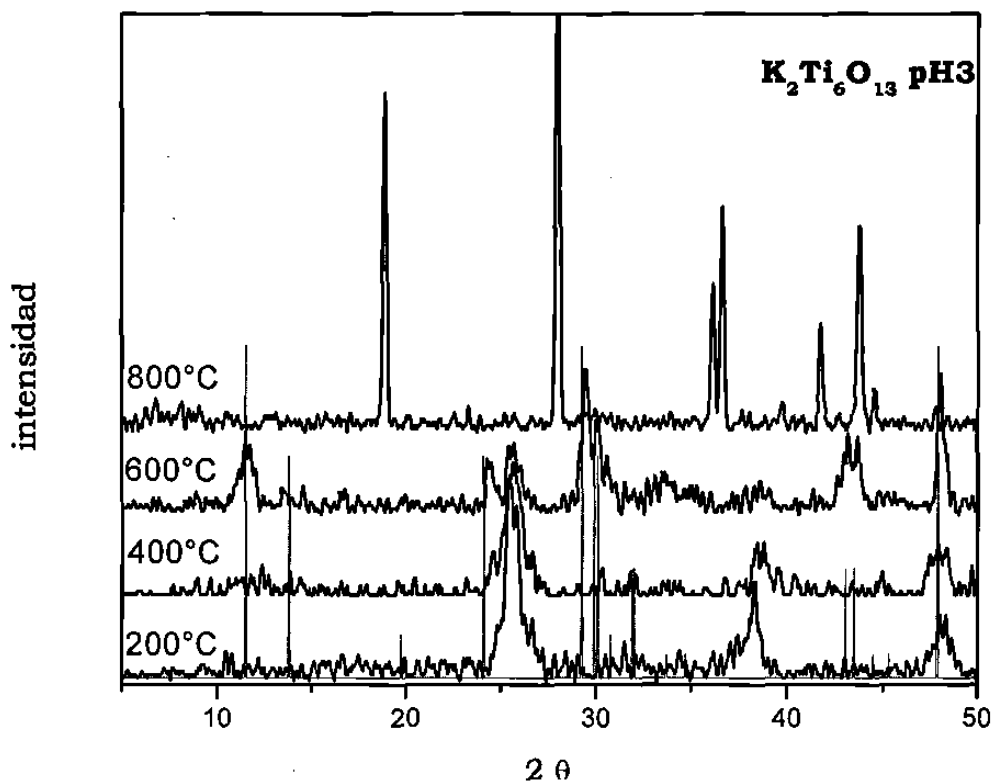


Fig. 4.39 Difractograma de $K_2Ti_6O_{13}$ Estado Sólido

ATD-ATG

El hexatitanato de potasio sintetizado a pH 3 (Fig. 4.40 curva *a*) presenta antes de llegar a los 100°C una pérdida del 10% por la evaporación de solvente y agua. Antes de llegar a los 300°C se ha perdido el 5 % más, por desorción de residuos orgánicos, a mayor temperatura se pierde cerca del 15% de peso, ocasionado por la deshidroxilación. Es interesante observar que según los estudios de DRX a 600 °C tenemos las principales reflexiones del hexatitanato de potasio, que a 800 °C se transforma en rutilo, esto se ve reflejado en los estudios térmicos diferenciales donde se observa un pequeño pico exotérmico (curva *b*) antes de los 600 °C conferido a la transición cristalina del hexatitanato de potasio, mientras que cerca de 700°C se observa otro pico en el ATD ocasionada por la segunda transición cristalina asignada al cambio a rutilo.

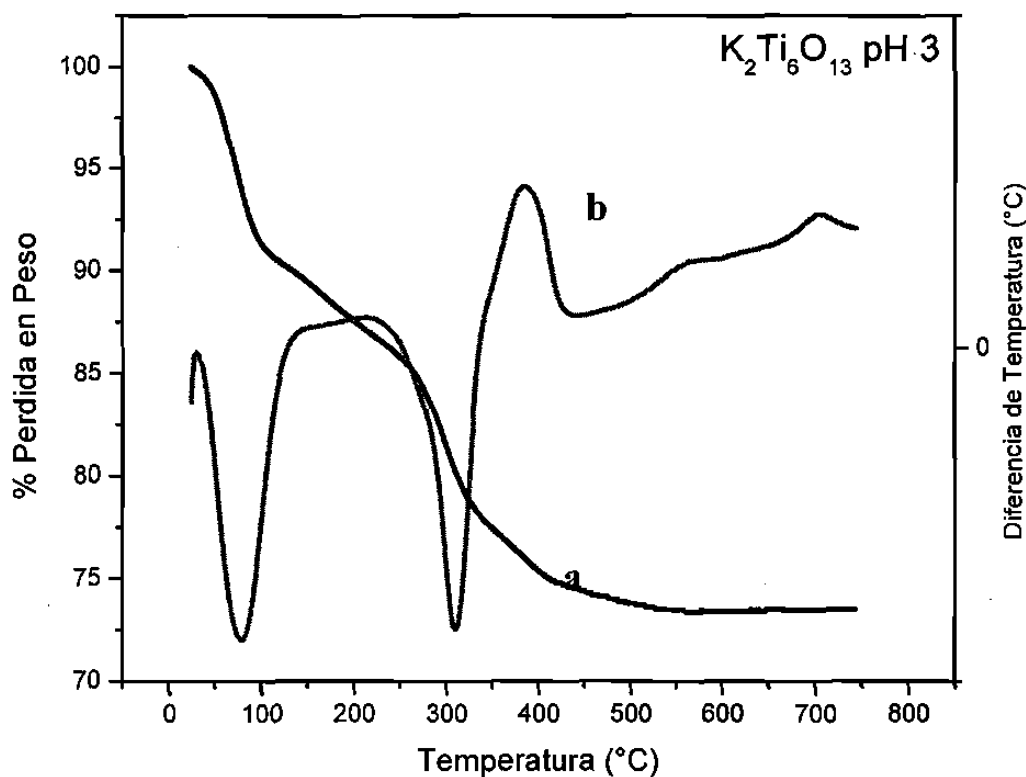


Fig. 4.40. Termograma de muestra fresca de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado a pH 3, 5°C/min. atm N₂.

FTIR

Las bandas para las muestras calcinadas a bajas temperaturas, ubicadas a 3350 cm^{-1} corresponden a vibraciones de grupos OH. Este comportamiento nos indica que a temperaturas de 200 y 400 °C en la red hay ocluidos residuos orgánicos y agua, es a 600 °C cuando se desorben y los estudios de DRX indican que es a esta temperatura cuando empiezan a reaccionar los óxidos presentes, originando la formación del hexatitanato de potasio.

Los espectros de la Fig. 4.41 muestran que a 600 °C las bandas de OH y casi todas las correspondientes a compuestos orgánicos han desaparecido (1562 , 1410 y 1339 cm^{-1}), incluso a 800 °C no se observan señales que indiquen la presencia de enlaces metal-oxígeno.

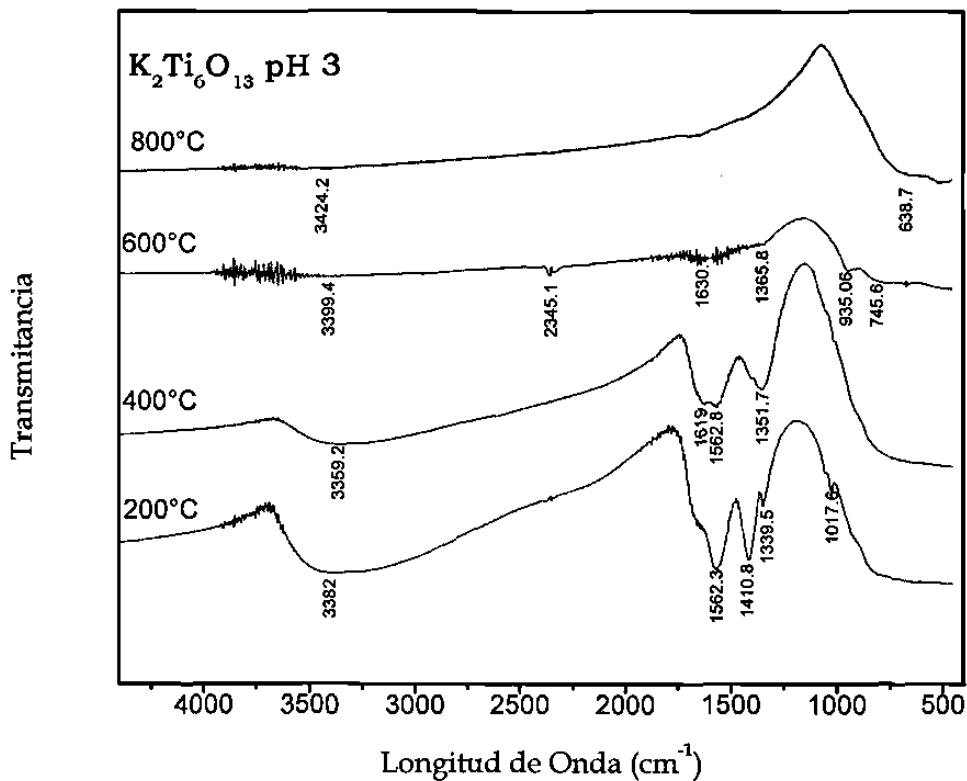


Fig. 4.41 Espectro FTIR de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pH3 a diferentes temperaturas de calcinación.

Caracterización por UV-Vis (RD)

Los espectros (Fig. 4.42) muestran que las bandas de absorción se encuentran en la misma región excepto por la muestra calcinada a 800 °C pues está corrida a longitudes de onda mayores. Esto era de esperarse debido a que según los difractogramas a 800 °C ha cambiado a la estructura cristalina a rutilo, presentando por esta causa un espectro diferente.

Es a 600 °C cuando el hexatitanato de potasio empieza a formarse de acuerdo a la presencia de reflexiones mas intensas en los difractogramas. Los valores de E_g (Tabla 4.13) muestran un incremento de acuerdo al incremento de la temperatura.

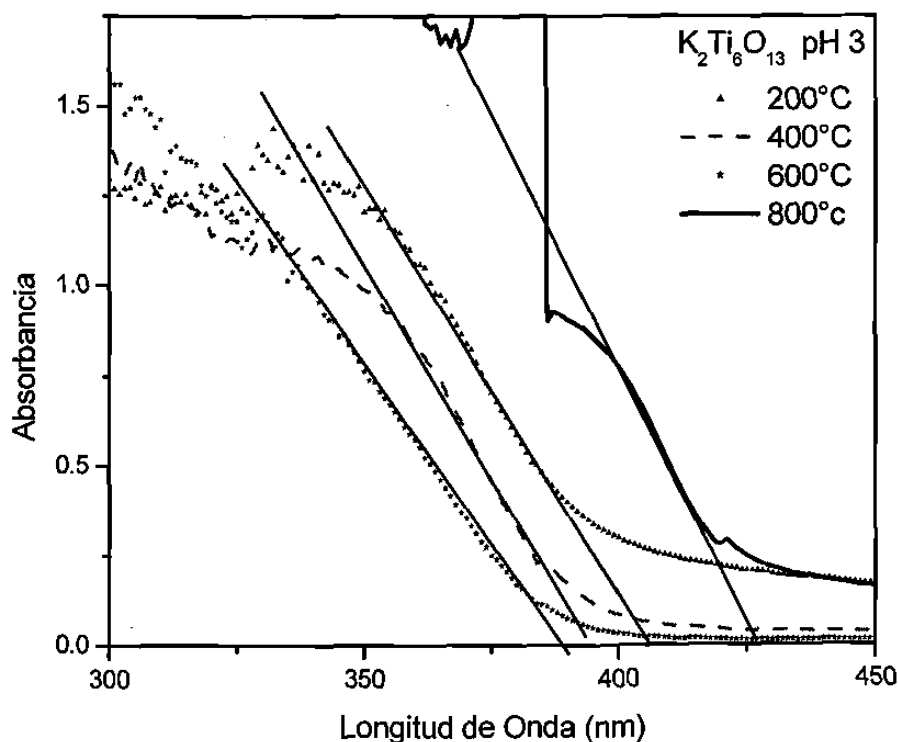


Fig. 4.42 Espectro UV-Vis de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizados por Sol-gel pH 3, utilizado el cálculo de valores de E_g .

Tabla 4.13 . Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de $K_2Ti_6O_{13}$ a pH 3

Temperatura Calcínación (°C)	Eg (eV)	Área Superfi cial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)	Tipo de Isooterma	Tipo de Histéresis
800	3.3	0.51	29.6	0.003	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.1	37.9	20.5	0.196	III	A-Poros Cilíndricos
400	3.1	-	-	-	-	C-Poros Interconectados
200	3.0					

☞ Adsorción de Nitrógeno

Las isotermas correspondientes a las muestras sintetizadas a pH 3 se muestran en la Figura 4.43. En donde puede apreciarse la gran adsorción de gas por la muestra calcínada a 400 °C, seguida por la de 600 °C y en mínimas cantidades la de 800 °C. Todas ellas son muestras poco porosas ya que adsorbe nitrógeno a altas presiones.

Las valores de tamaño de poro son mostradas en la Tabla 4.13. En la muestra calcínada a 600 °C se observa que ha decrecido el tamaño de poro y por consecuencia el volúmen debido a la sinterización del material, con una distribución dispersa con tamaño de poro menor a 20.5 Å. El tamaño de poro decrece por la sinterización del material a esta temperatura. Es de esperarse que las áreas superficiales disminuyan conforme aumenta la temperatura. La forma de los poros es cilíndrica, según la clasificación de Boer.⁴⁷

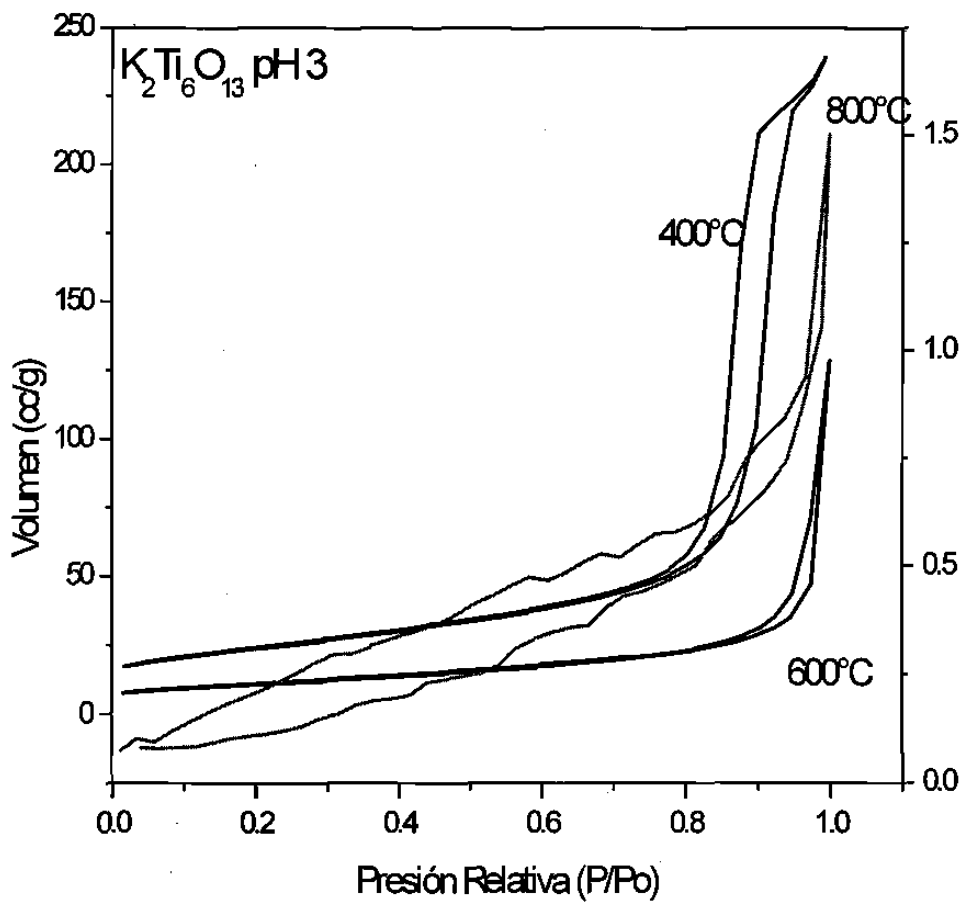


Fig. 4.43 Isothermas de adsorción y desorción de $K_2Ti_6O_{13}$ por el método Sol-gel pH 3 a diferentes temperaturas

 63 Estudios de Actividad Foto catalítica para el $K_2Ti_6O_{13}$ pH 3

La degradación correspondiente a las muestras de potasio sintetizadas a pH ácido se muestra en las Figuras 4.44 y 4.45. Se presenta una degradación de aproximadamente el 100% a los 200 minutos. La muestra más activa parece ser la calcinada a 600 °C, seguida de la de 800 °C y por último la de 400 °C. El comportamiento según el modelo de Langmuir-Hissenwoold se encuentra en la Tabla 4.14 . En donde se observa que el menor tiempo de vida media corresponde a la muestra calcinada a 600 °C. De acuerdo a los estudios de DRX sabemos que las pequeñas reflexiones que presentan son ocasionadas por el hexatitanato de potasio el cual se ha formado probablemente en un tamaño de partícula de nanocristales. esto favorece la fotocatalisis, debido al área superficial que se presenta.

Tabla. 4.14 Parámetros cinéticos en la descomposición de la 2,4 DNA de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado a pH 3

PH	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$T_{1/2}$ (min)
3	400	-4.611	-2857	0.0132	132
3	600	-9.419	-2017	0.0190	91
3	800	-1.142	-1466	0.0168	103

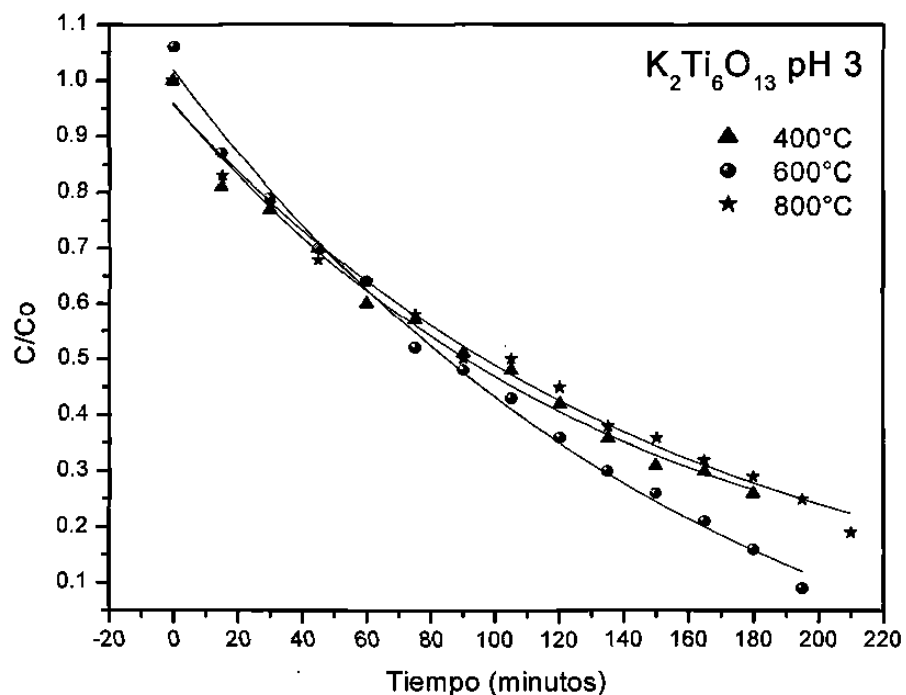


Fig. 4.44 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ pH 3

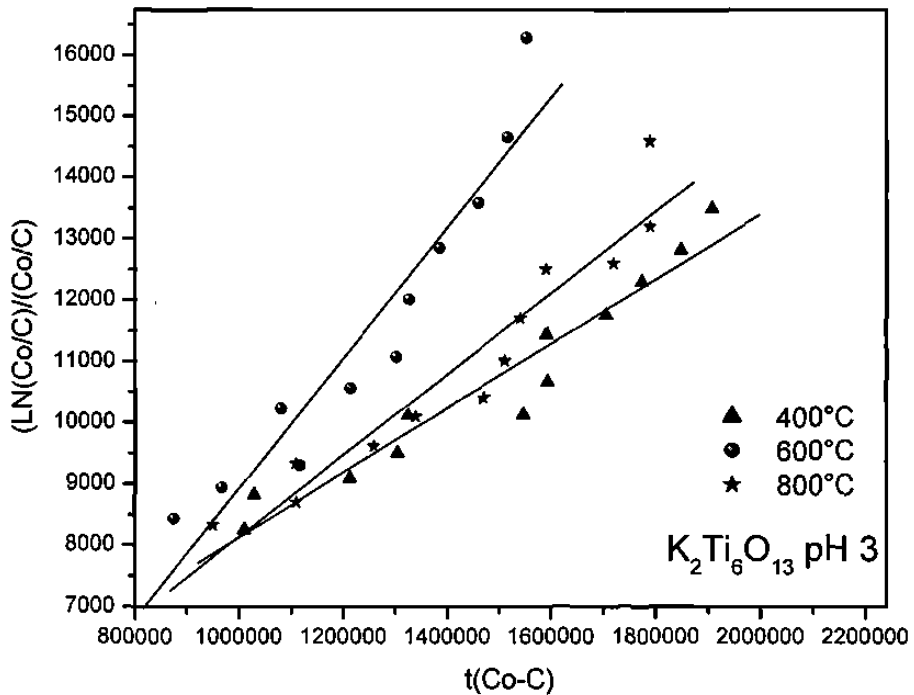


Fig. 4.45 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $K_2Ti_6O_{13}$ preparado a pH 3 y tratado a diferentes temps.

4.3.2.2 Síntesis vía Sol-gel de $K_2Ti_6O_{13}$

a) A pH de síntesis básico.

Caracterización por DRX

Las muestras sintetizadas a pH básico (Fig. 4.46) evolucionan de manera similar a las de pH ácido, a bajas temperaturas se presentan reflexiones debidas a la anatasa. A 400 °C estas reflexiones aumentan de intensidad, a 600 °C las reflexiones de anatasa continúan pero a su vez, se observan las principales reflexiones del hexatitanato de potasio. A 800 °C todas las reflexiones observadas son debidas al rutilo.

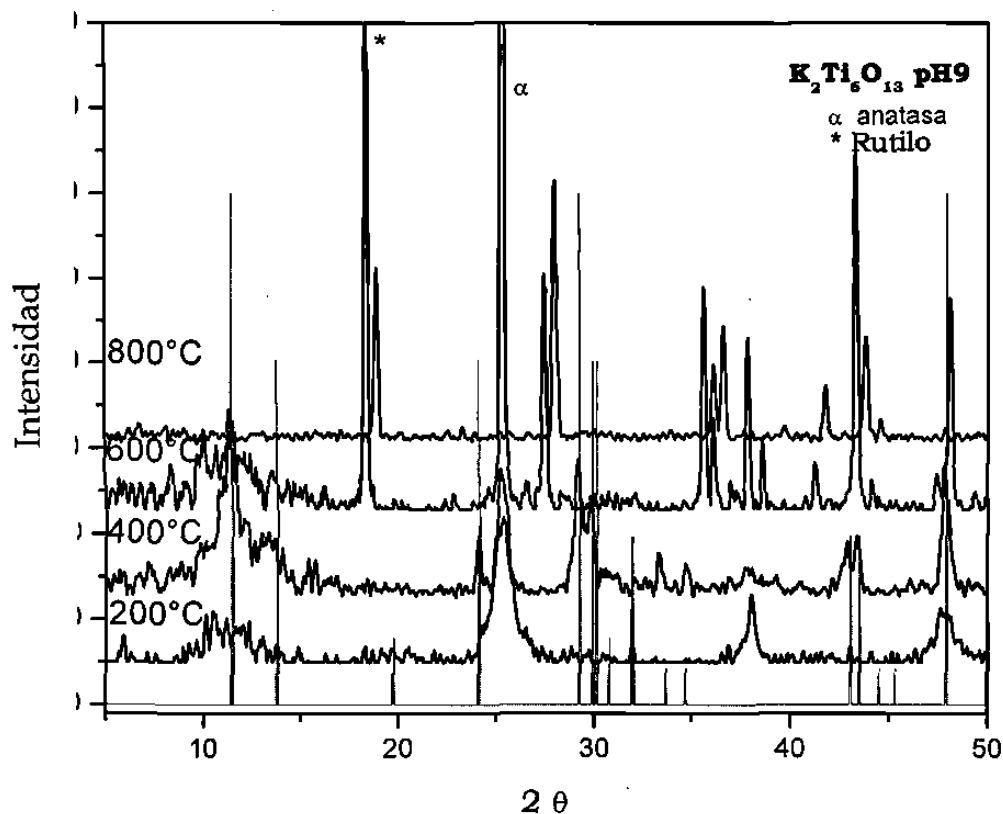
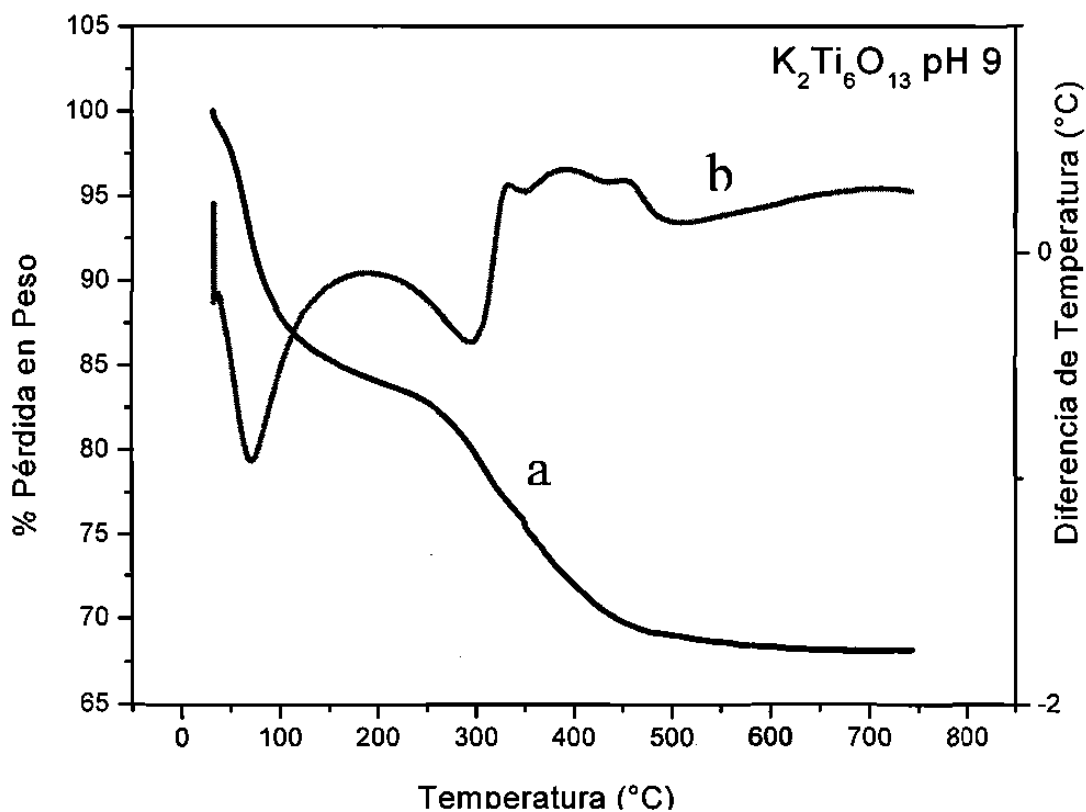


Fig. 4.46 Difractograma de $K_2Ti_6O_{13}$ Sol-gel pH9

ATD-ATG

En la figura 4.47 se observa la curva (a) correspondiente al ATG que antes de los 100°C presenta una pérdida de peso es de 13 % aproximadamente debido a la evaporación de solvente y agua. A mayor temperatura (300-400 °C) hay otra drástica pérdida ocasionada por la liberación de grupos hidroxilos químicamente enlazados, al seguir aumentando las temperaturas no se presentan pérdidas significativas. La DTA (curva b) muestra aproximadamente a 350°C una transición cristalina atribuida a la cristalización de anatasa, mientras que aproximadamente a 450°C se aprecia la formación cristalina del hexatitanato de potasio, esto confirmado con los estudios de DRX, la próxima transición no se alcanza a distinguir debido al rango de temperatura a la cual se realizó el estudio.



4.47. Termograma de muestra fresca de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado a pH 9. 10°C/min. atm N_2 .

FTIR

Estos espectros (Fig. 4.48) muestran como a bajas temperaturas los residuos orgánicos se encuentran atrapados en la red, mientras que conforme aumenta la temperatura de calcinación estos se desorben.

A la temperatura de 600 °C apenas es perceptible la banda de OH mientras que a 800°C ya ha desaparecido, a diferencia de lo que ocurre a pH ácido donde todavía hay pequeños hombros de hidroxilos a 600°C. Para la muestra sintetizada a pH 3 a 800 °C ya se han desorbido los residuos orgánicos.

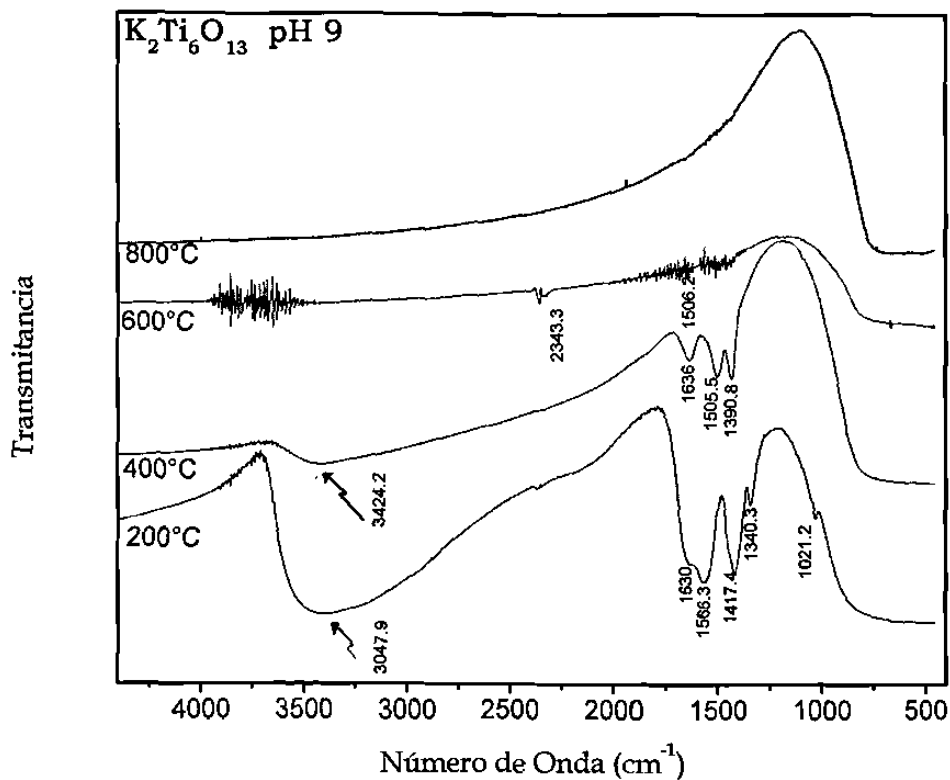


Fig. 4.48 Espectro FTIR de $K_2Ti_6O_{13}$ pH 9 a diferentes temperaturas de calcinación.

UV-Vis (RD)

En las Fig. 4.49 los espectros sintetizados a pH 9, muestran que a mayores temperaturas de calcinación hay corrimiento a mayores número de onda, es decir, necesita menos energía para excitarse. Cabe recordar que el espectro correspondiente a la muestra calcinada a 800 °C es del rutilo, forma alotrópica del dióxido de titanio.

Los valores de E_g correspondientes se encuentran en la tabla 4.15.

A 600 °C cuando tenemos la fase esperada observamos que la E_g es ligeramente superior a la obtenida a pH ácido, del mismo modo que en las anteriores, originado por la hidroxilación de la muestra.

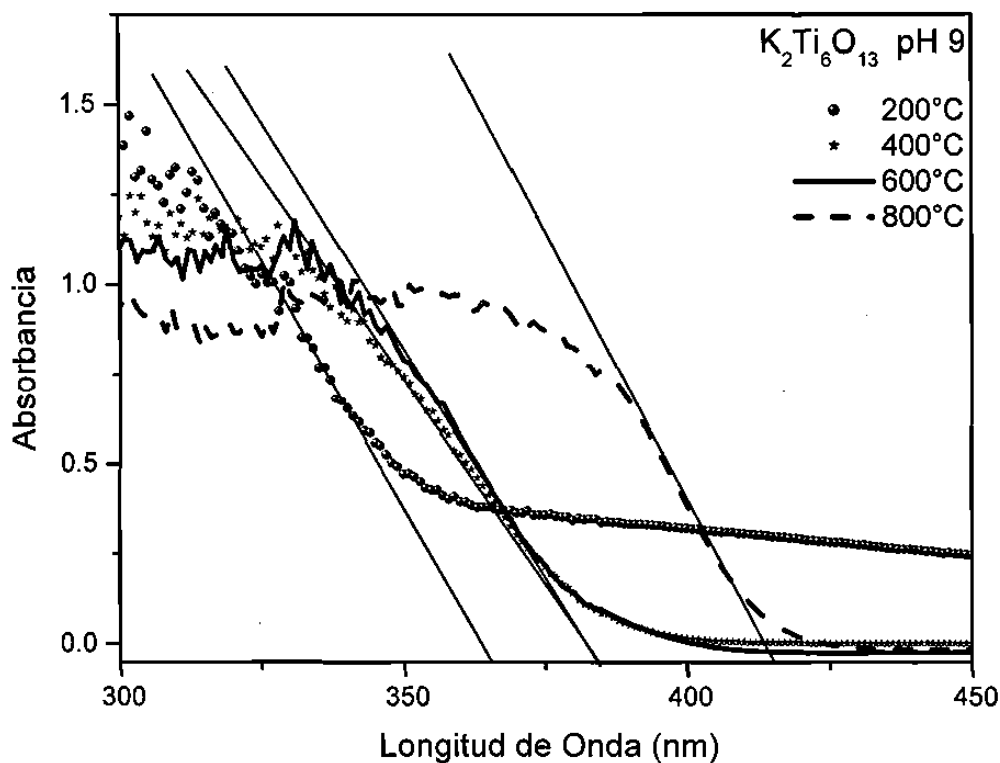


Fig. 4.49 Espectro UV-Vis de $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizados por Sol-gel pH 9.

Tabla 4.15 . Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de $K_2Ti_6O_{13}$ pH 9

Temperatura Calcinación (°C)	Eg (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis
800	3.29	4.64	-	0.031	III	A-Poros Cilíndricos
600	3.22	19.66	330.4	0.187	III	A-Poros Cilíndricos
400	3.22	102.9	101.6	0.446	V	C-Poros Interconectados
200	3.2					

Adsorción de Nitrógeno

Se muestran en el gráfico 4.50 las isotermas correspondientes a las muestras sintetizadas a pH básico. Se puede observar la gran adsorción que presenta la muestra calcinada a 400 °C debido al gran área superficial que presenta, según las tablas 4.15. El área superficial decrece conforme aumenta la temperatura de calcinación. La isoterma correspondiente a 600 °C ha disminuido, mientras que la de 800 °C es muy pequeña (en otra escala) relacionado esto con el la baja área superficial. Las distribuciones muestran que a 400 °C el volumen de poros se atribuye a poros de diámetro aproximado a 100 Å, siendo una distribución cerrada, mientras que a 600 °C el tamaño de poro crece debido a la salida de residuos. Ahora la muestra calcinada a mayor temperatura ha sinterizado, contrayendo la red, quedando un material no poroso, y presenta una distribución disgregada que a diámetros pequeños sean ocasionados por ruido del equipo. La forma de los poros es básicamente cilíndrica, según la clasificación de Boer.

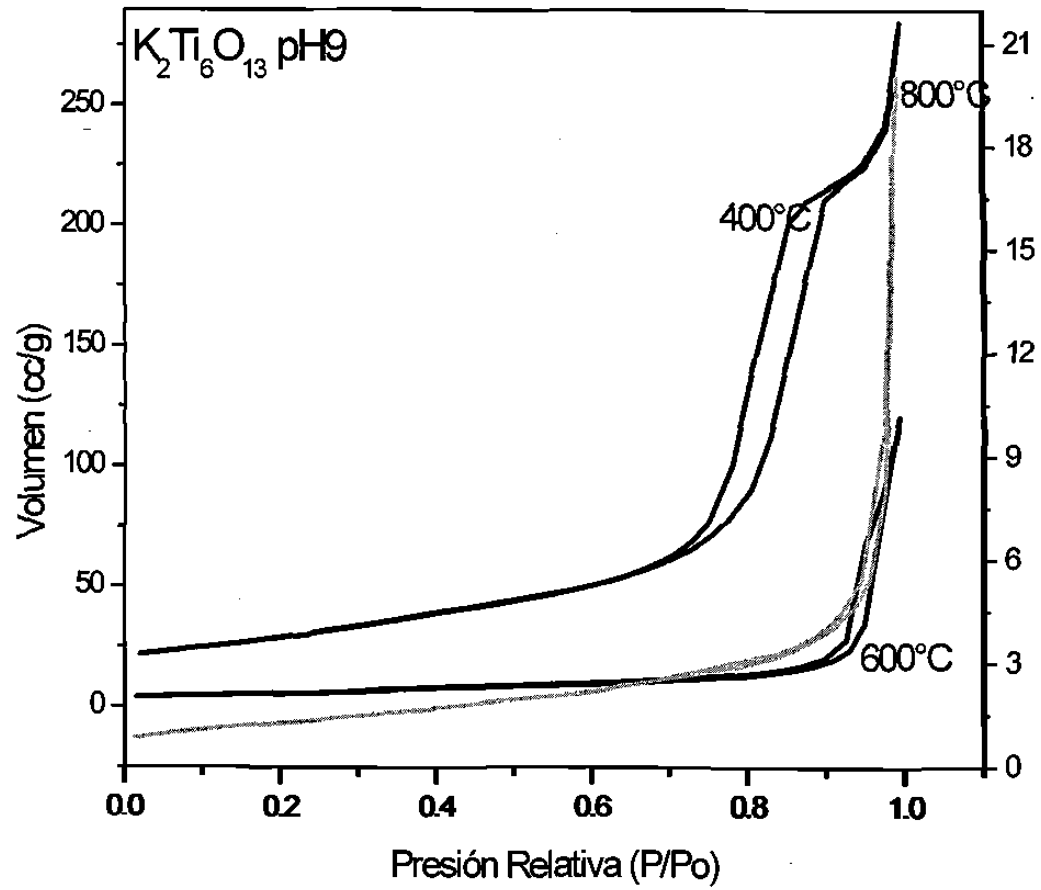


Fig. 4.50 Isothermas de adsorción y desorción de $K_2Ti_6O_{13}$. Sol-gel pH 9 a diferentes temperaturas

Estudios de Actividad Catalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ a pH 9

Las muestras sintetizadas a pH 9 se comportaron según se muestra Figs. 4.51 y 4.52, donde los comportamientos son muy parecidos para los casos de estos hexatitanatos de potasio, la degradación del 100% se da arriba de 200 minutos, en todos los casos.

Los valores de los tiempos de vida media se encuentran en la tabla 4.16. La muestra que presenta mayor actividad es la calcinada a 600 °C en donde según los estudios de DRX comienzan a desarrollar las reflexiones del hexatitanato de potasio. Seguido por muestra calcinada a 400°C, y por último la muestra calcinada a 800 °C (que es rutilo). Las muestras sintetizadas a pH 9 tienen valores de tiempo de vida media ligeramente mayores que los sintetizados a pH3.

Cabe mencionar que estas tendencias están siendo ajustadas al modelo de Langmuir-Hiselwood, buscándose el ajuste para la obtención de los parámetros cinéticos.

Tabla. 4.16 Parámetros cinéticos de la descomposición de la 2,4 DNA con $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizado a pH 9

PH	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$T_{1/2}$ (min)
9	400	-5.1312	-1997.6	0.0103	169.0
9	600	-2.8658	-3751.1	0.0108	161.2
9	800	-0.14139	-54811	0.008	223.5

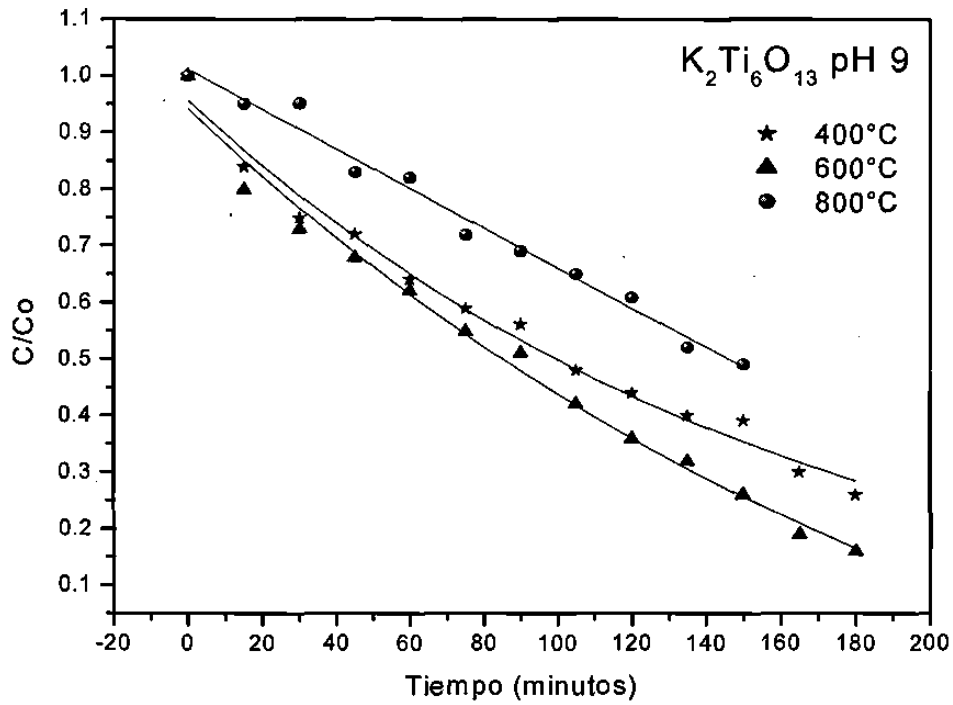


Fig. 4.51 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ pH 9

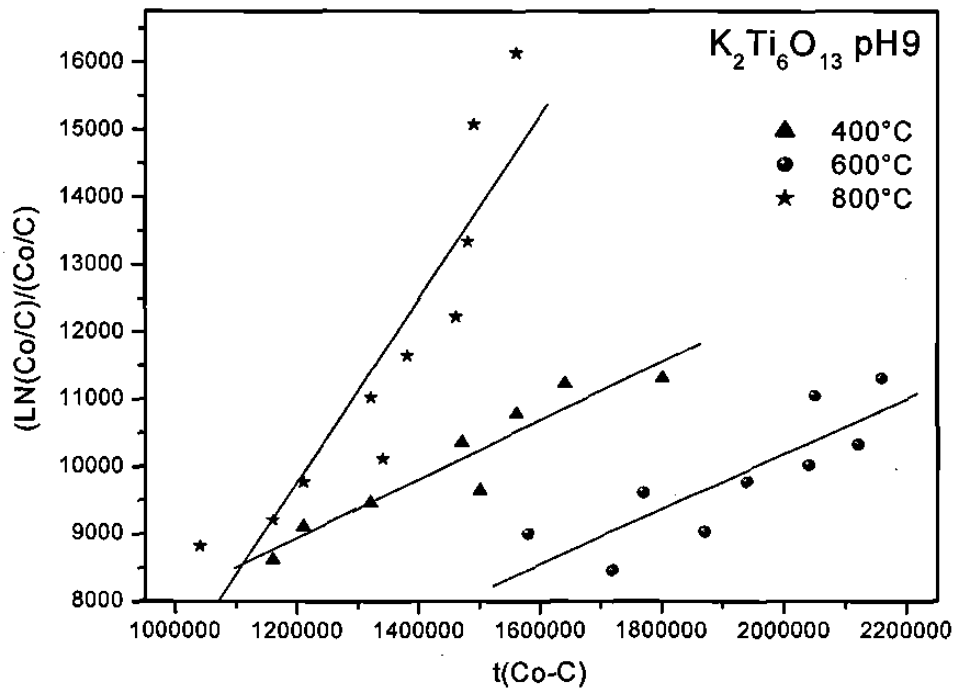


Fig. 4.52 Gráfico del modelo de Langmuir-Hiselwood en la degradación de 2,4 DNA con $K_2Ti_6O_{13}$ preparado a pH 9 y tratado a diferentes temps.

4.4 Comparación de la Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica del $K_2Ti_6O_{13}$

4.4.1 Síntesis vía Estado Sólido de $Na_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_6O_{13}$

DR X

Estos dos hexatitanatos fueron obtenidos por estado sólido a temperaturas de 1250 °C como se observó en secciones 4.2.1 y 4.3.1 al compararse con los patrones de difracción. Se obtuvieron parámetros de celda muy similares por lo que las intensidades aparecen en semejantes ángulos de reflexión, así como intensidades muy grandes en cada caso (Fig 4.53), denotando la alta cristalinidad de estos sistemas. Ambos compuestos son estables no se descomponen al regresar a temperatura ambiente nuevamente.

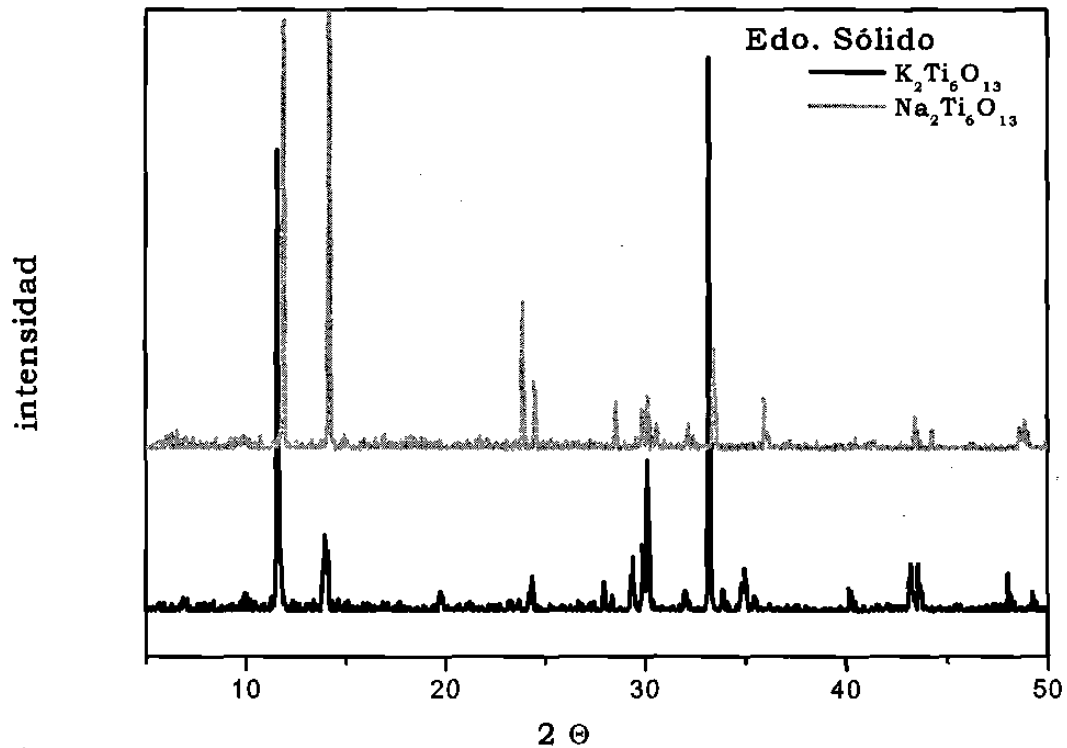


Fig. 4.53 Difractograma de $K_2Ti_6O_{13}$ Sol-gel pH3 a 1200°C

UV-Vis (RD)

Los espectros de estos compuestos sintetizados por estado sólido (Fig. 4.54), muestran el comportamiento cuando estos son irradiados por luz con longitud de onda determinada. La energía suministrada es aproximadamente de 254 nm para que los electrones de la banda de valencia se exciten y salten a la de conducción, esto con un abrupto ascenso hasta un máximo, donde los electrones ya que se encuentran en la banda de conducción.

La extrapolación de la pendiente hacia el eje de las x dan para ambos hexatitanatos, longitudes de onda aproximadamente de 400 nm, los cálculos de E_g dieron como resultado un valor de 3.04 eV para el hexatitanato de potasio y 3.08 eV para el de sodio. Los resultados en ambos casos resultan ser muy parecidos.

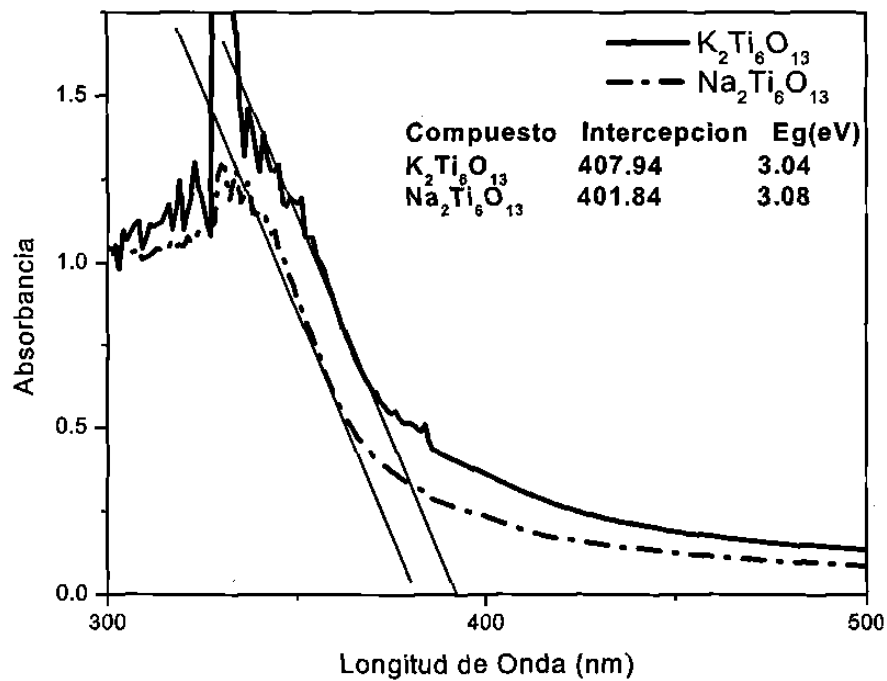


Fig. 4.54 Espectros UV-Vis de $Na_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_6O_{13}$ para el cálculo de la E_g , sintetizados por Estado Sólido.

☞ Adsorción de Nitrógeno

Las isotermas muestran que estos materiales son compuestos de escasa área superficial pues es solo a altas presiones cuando se observa la adsorción de gas (nitrógeno) (Fig. 4.55). Los valores de los análisis texturales son reportados en la Tabla 4.17.

La pequeña diferencia en el lazo de histéresis es también ocasionada por la baja porosidad en las muestras.

Tabla. 4.17 Valores de análisis textural de compuestos sintetizados por Estado Sólido

PH	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å) a 1250°C	Volumen de Poro (cc/g)	Tipo de Isotherma	Tipo de Histéresis
SODIO	0.388	162.4	0.0001	V	-
POTASIO	0.391	132.24	0.0001	V	-

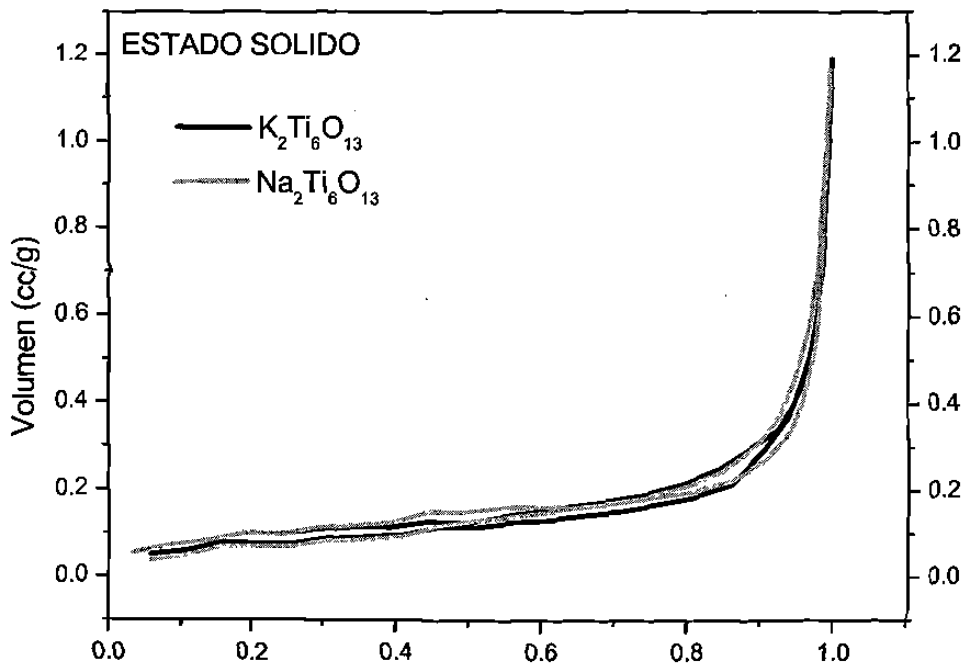


Fig. 4.55 Isotermas de adsorción - desorción de $Na_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_6O_{13}$

Estudios de Actividad Fotocatalítica de $K_2Ti_6O_{13}$ vía Estado Sólido

Como se muestra en la Figuras 4.56 y 4.57, las muestras preparadas por estado sólido como se presentó anteriormente, presentan una buena actividad en la degradación fotocatalítica de la 2,4-DNA, para el titanato de sodio y potasio a tiempos de interacción muestran que a los 150 minutos presentan aproximadamente el 90% de degradación total.

Los valores de tiempo de vida media y constantes se presentan en la Tabla 4.18. En donde la mayor actividad la posee el hexatitanato de potasio, obteniendo un menor valor de tiempo de vida media. Es importante señalar que estas muestras poseen la menor Energía de Banda Prohibida que los compuestos sintetizados por Sol-gel, y en áreas superficiales son las mas bajas debido al grado de sinterización, de las muestras.

Mediante estudios de DRX se conoce que estas muestras debido a que se sintetizan a altas temperaturas y tiempos de residencia prolongados, son más cristalinas que las sintetizadas por sol-gel, pues tienen un alto porcentaje de intensidad en sus reflexiones.

Tabla. 4.18 Valores cinéticos del compuesto $Na_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_6O_{13}$ sintetizados por Estado Sólido

PH	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$t_{1/2}$ (min)
$Na_2Ti_6O_{13}$	1250	4.705	0.235	0.111	22
$K_2Ti_6O_{13}$	1250	5.483	0.2950	0.1618	15.6

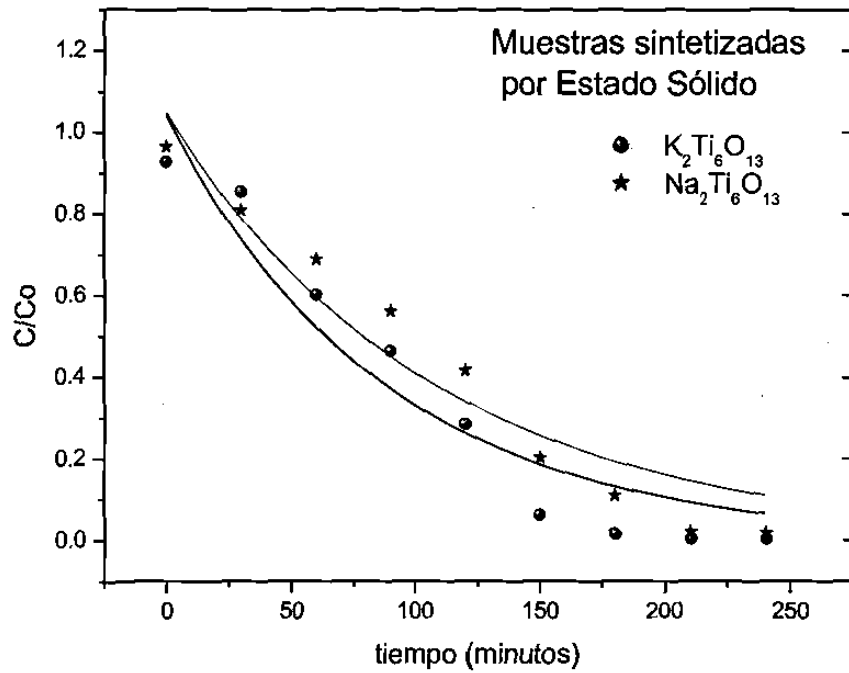


Fig. 4.56 Comportamiento de la fotoactividad de $Na_2Ti_6O_{13}$ Y $K_2Ti_6O_{13}$ Estado Sólido, con 1 ml H_2O_2 , $\lambda = 254nm$

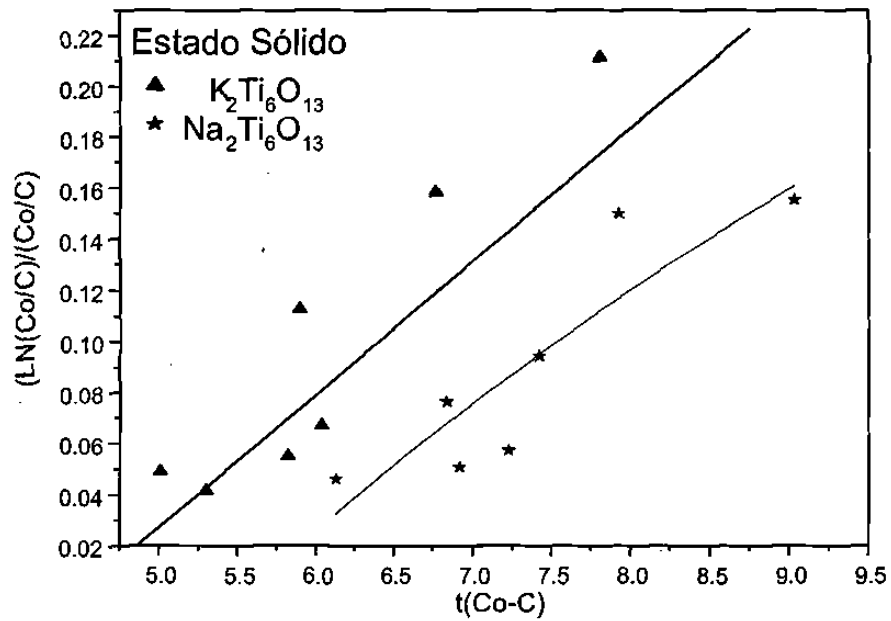


Fig. 4.57 Gráfico de comportamiento del sistema de acuerdo al método Langmuir-Hiselwood los de hexatitanatos por Estado Sólido, con 1 ml H_2O_2 , $\lambda = 365nm$

4.3.2 Síntesis vía Sol-gel

a) A un pH de síntesis ácido.

Caracterización por DR X

En la figura 4.58, se muestran los difractogramas correspondientes a cada hexatitanato obtenido a diferentes temperaturas. La temperatura a la que se obtuvo el titanato de litio fue a los 800 °C, mientras que para el hexatitanato de sodio fue a 600 °C al igual que para el de potasio. Esto nos muestra que es necesario un mayor suministro de energía para la formación del hexatitanato de litio que para los demás. Además cabe recordar que al aumentar la temperatura para cada uno crecen las intensidades exceptuando el caso del titanato de potasio ya que no es estable a más altas temperaturas. Es por eso que el hexatitanato de sodio resulta ser el más estable y siendo obtenido a menores temperaturas.

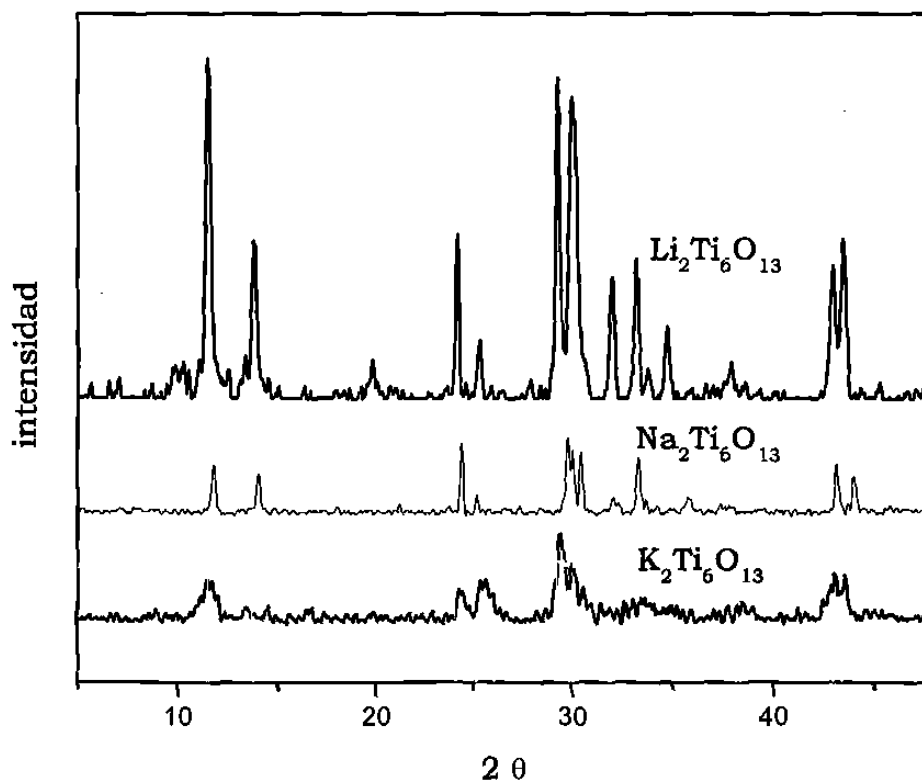


Fig. 4.58 Difractograma de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Sol-Gel

ca ATD-ATG

En los siguientes espectros podemos observar la pérdida en peso de los hexatitanatos sometidos a calentamiento. (Fig. 4.59) La velocidades de calentamiento para el hexatitanato de litio y potasio son las mismas (10 °C/min), mientras que para el hexatitanato de sodio la velocidad de calentamiento es de 5 °C/min, siendo notorio en los termogramas ya que se desorbe mucho mas rápidamente en los que tienen mayor tiempo de retención de la temperatura, pero el comportamiento es muy parecido se presenta una pérdida del 10% por la evaporación de solvente y agua a menores temperaturas de 100 °C. A 300 °C se ha perdido el 5 % más, por desorción de residuos orgánicos, a mayor temperatura se pierde cerca del 15% de peso debido ala deshidroxilación del material.

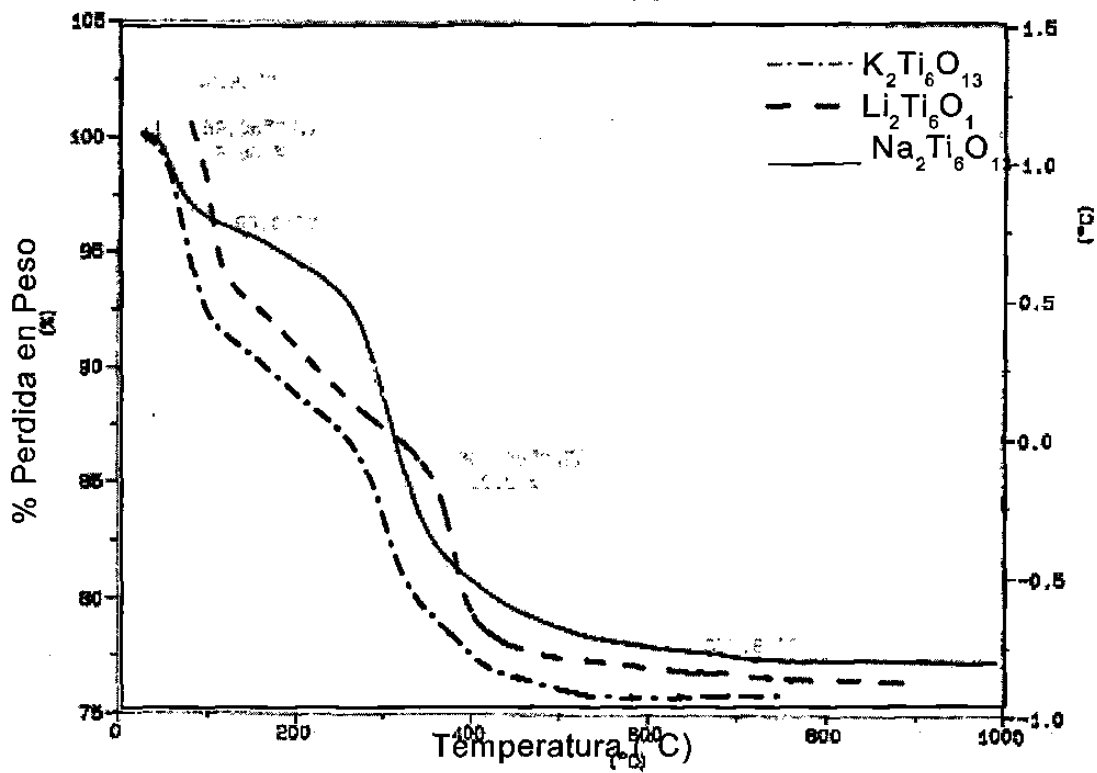


Fig. 4.59. Termograma de muestra fresca de $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado a pH 3, atm N_2 .

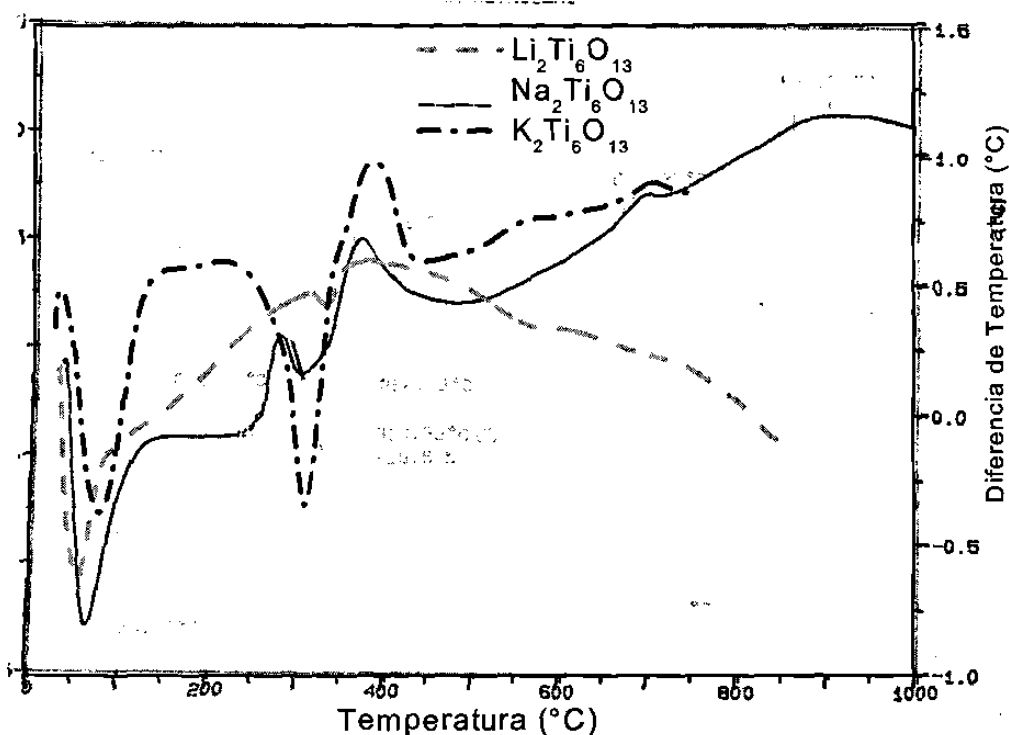


Fig. 4.60 Termograma de muestra fresca de los hexatitanatos sintetizado a pH 3. 5°C/min. atm N₂.

En cuanto a la diferencia de temperatura con respecto a un material inerte (Fig 4.60), podemos observar variaciones de cada uno de los hexatitanatos todos presentan una variación endotérmica a una temperatura aproximada a los 70 °C, ocasionada por la desorción de agua y compuestos orgánicos físicamente enlazados, cerca de los 300 °C se observa otra absorción de energía del sistema, esto se atribuye a la desorción del agua químicamente enlazada, a mayores temperaturas se muestra en el caso del hexatitanato de sodio la transición cristalina a 677 °C, mientras que para el hexatitanato de potasio se da a los antes de los 600 °C, esta transición cristalina es asignada al hexatitanato de potasio según los estudios de difracción de rayos X, a mayor temperatura se logra apreciar nuevamente una transformación cristalina a rutilo, observándose inestabilidad al cambio de temperatura. La transición cristalina para el hexatitanato de litio no es evidente en estos termogramas.

FTIR

Los espectros de la Fig. 4.61 muestran que tan hidroxilados se encuentran los hexatitanatos de litio, sodio y potasio al momento de presentar su transformación cristalina, para el titanato de litio se puede ver que a 800 °C se encuentra totalmente deshidroxilado, ya se empiezan observar bandas de enlace M-O. Mientras que para el titanato de sodio a 600 °C todavía posee en su seno grupos OH bandas de flexión y estiramiento, así como enlaces C-H de compuestos orgánicos. Para el hexatitanato de potasio podemos observar a 600 °C el espectro liberado casi por completo de toda hidroxilación y de compuestos orgánicos que pudieran aparecer.

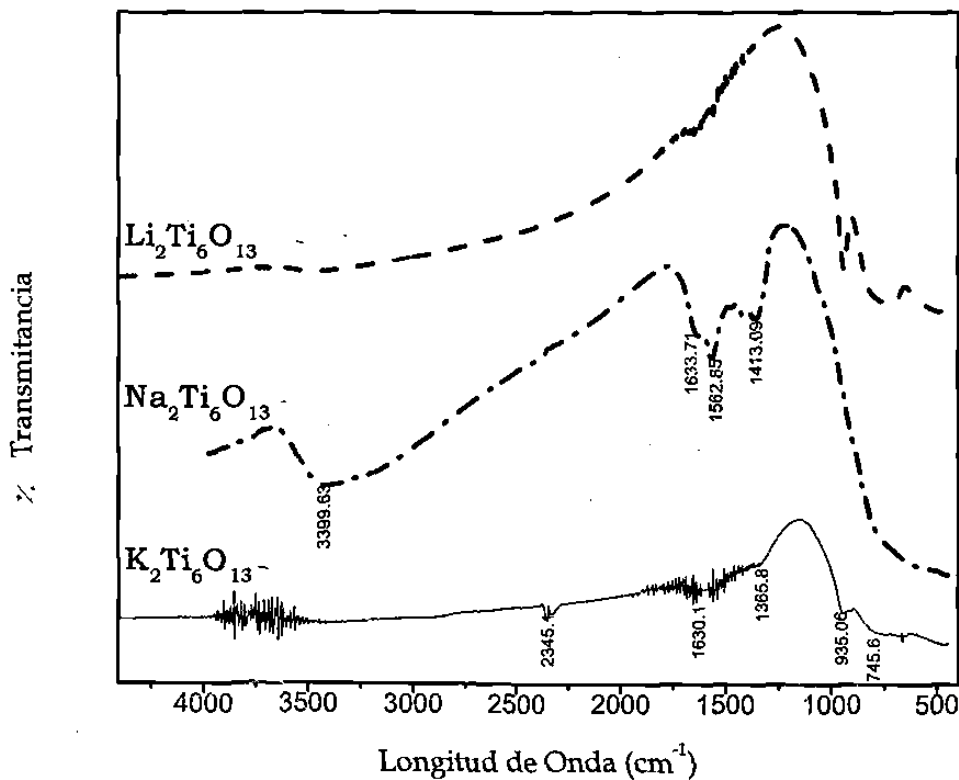


Fig. 4.61 Espectro FTIR de los hexatitanatos sintetizados a pH 3 a diferentes temperaturas de calcinación.

3.3 Caracterización por UV-Vis (RD)

Los espectros (Fig. 4.62) muestran que las bandas de absorción se encuentran en la misma región. Siendo el que posee menor valor de Banda de Energía Prohibida el hexatitanato de potasio sintetizado a pH ácido calcinado a una temperatura de 600 °C (Tabla 4.19). El hexatitanato de potasio es el valor de E_g que le sigue (3.2 eV), tomando en cuenta que dentro de su red se encuentran grupos de hidroxilos según los estudios FTIR, mientras que el titanato de litio calcinado a 800 °C posee el mayor valor de E_g (3.39 eV), es decir se requiere mayor energía para saltar a un estado electrónico excitado y provocar la foto catálisis, que los otros hexatitanatos.

Tabla 4.19. Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de los hexatitanatos sintetizados a pH 3

Compuesto/ (°C)	E_g (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volúmen de Poro (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis
Litio/800°C	3.39	0.19	625	0.319	III	A-Poros Cilíndricos
Sodio/600°C	3.2	60.7	194.7	0.412	V	A-Poros Cilíndricos
Potasio/600°C	3.1	37.9	20.5	0.196	III	A-Poros Cilíndricos

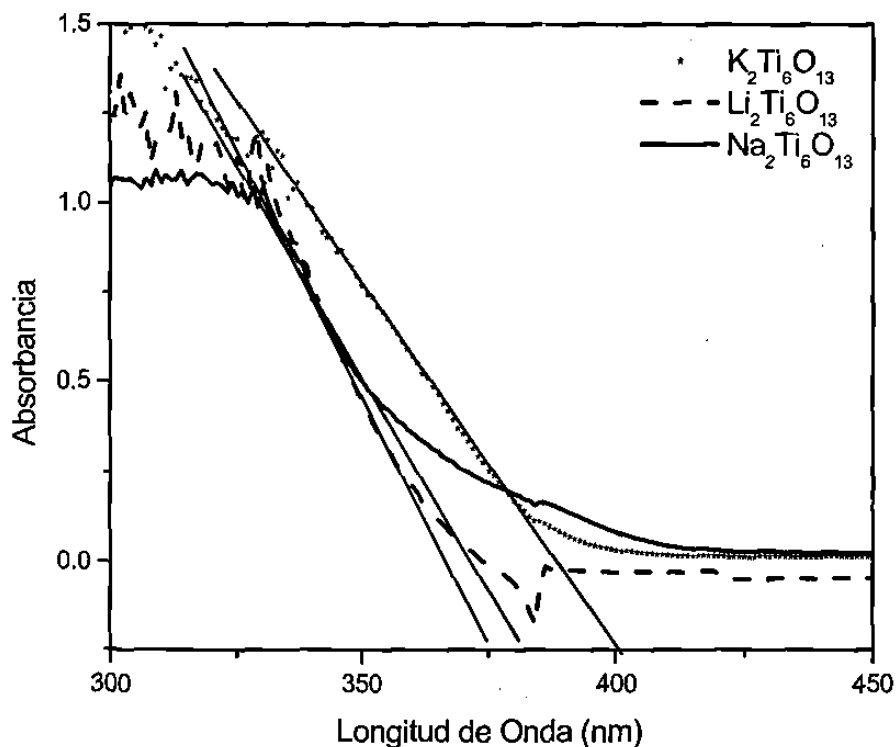


Fig. 4.62 Espectro UV-Vis de hexatitanatos sintetizados por Sol-gel pH 3, utilizado el cálculo de valores de Eg.

ca Adsorción de Nitrógeno

Las isothermas correspondientes a los hexatitanatos sintetizados a pH3 se muestran en la Figura 4.63. En donde puede apreciarse la gran adsorción de gas por las muestras calcinadas a 600 °C, como es el caso del hexatitanato de sodio y de potasio los cuales obtienen altos valores de área superficial según la Tabla 4.19, mientras que la muestra correspondiente al hexatitanato de litio que es calcinado a 800° el cual posee un área superficial de 0.19 m²/g. Todas las muestras denotan ser poco porosas ya que existe adsorción de gas solo a altas presiones. La mayor área superficial la presenta el hexatitanato de sodio obtenido a 600 °C, el valor resultante es de 60.7 m²/g.

El volúmen de poro esta relacionado directamente con el tamaño de poro, siendo mayor para las muestras calcinadas a 600 °C. En todos los casos el tipo de poro que tienen estos materiales es cilíndrico, es decir, se suministrará aproximadamente la misma energía para la desorción de gas que la usada para la adsorción.

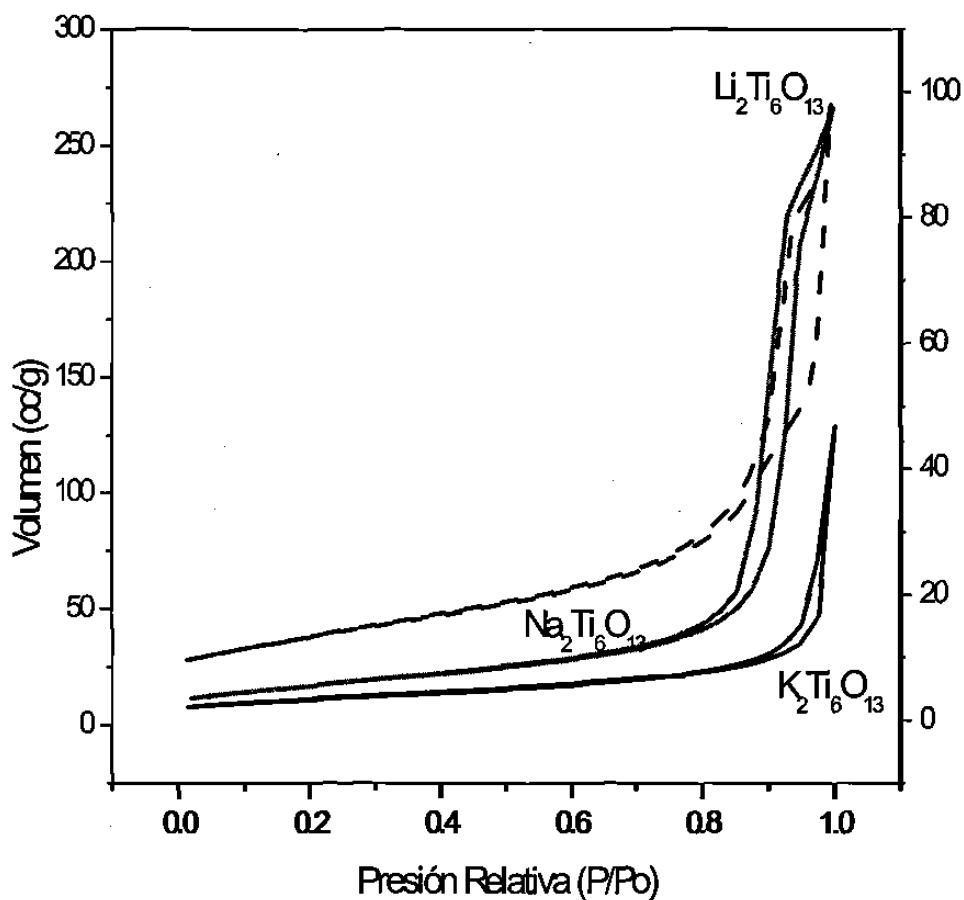


Fig. 4.63 Isotermas de adsorción y desorción de hexatitanatos sintetizados por Sol-gel pH 3 a diferentes temperaturas

Estudios de Actividad Foto catalítica para hexatitanatos de litio, sodio y potasio pH 3

La degradación correspondiente a los hexatitanatos sintetizadas a pH ácido se muestra en las Figuras 4.64 y 4.65. Se presenta una degradación de aproximadamente el 80% a los 200 minutos. La muestra más activa es hexatitanato de litio calcinado a 800 °C, seguida de la de sodio calcinada a 600 °C y por último la de potasio calcinado a 600 °C. El comportamiento según el modelo de Langmuir-Hissenwoold se encuentra en la Tabla 4.20. En donde se observa que el menor tiempo de vida media corresponde a la muestra calcinada de Litio, cabe mencionar que esta muestra es la que se encuentra mas cristalina ya que las intensidades a 800 °C son muy altas pues debido a la larga estadía a altas temperaturas tuvo un mejor reordenamiento cristalino.

Tabla. 4.20 Valores cinéticos de compuesto hexatitanatos sintetizado por Sol-Gel a pH 3

Compuesto	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	K_1K_2	$T_{1/2}$ (min)
Litio	800	3.031	15010	0.045	25
Sodio	600	-8.9735	-2870	0.026	67
Potasio	600	-9.419	-2017	0.0190	91

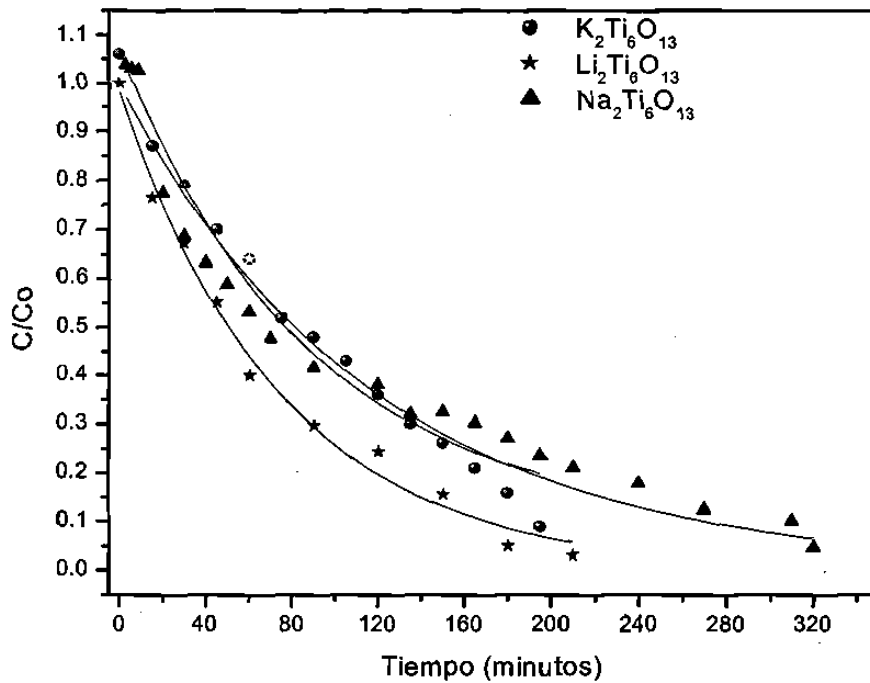


Fig. 4.64 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de los hexatitanatos sintetizados a pH 3, con 1 ml H₂O₂, λ = 365nm

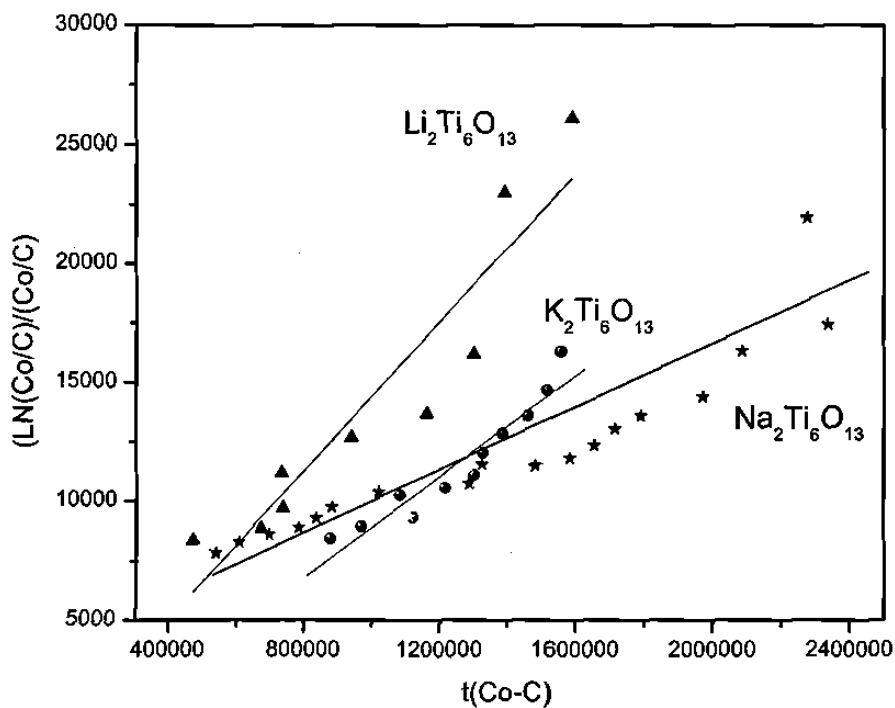


Fig. 4.65 Gráfico de comportamiento del sistema de acuerdo al método Langmuir-Hiselwood de los hexatitanatos sintetizados a pH 3, 1 ml H₂O₂, λ = 365nm

4.4.2 Síntesis vía Sol-gel

a) A un pH de síntesis básico.

☞ Caracterización por DR X

Se presentan a continuación los difractogramas correspondientes a los hexatitanatos sintetizados a pH 9, mostrados a la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la fase deseada. Fig. 4.66 Para el hexatitanato de litio (calcinado a 800 °C) se observa poca cristalinidad, mostrando intensidades pequeñas. Mientras que el hexatitanato de sodio calcinado a 600 °C, se obtienen reflexiones que corresponden a la del estándar, este difractograma se encuentra mas definido, todas las reflexiones se observan con intensidades pequeñas. El hexatitanato de potasio se obtiene a una temperatura de calcinación de 600 °C en donde se observan las primeras reflexiones que corresponden al patrón de este titanato.

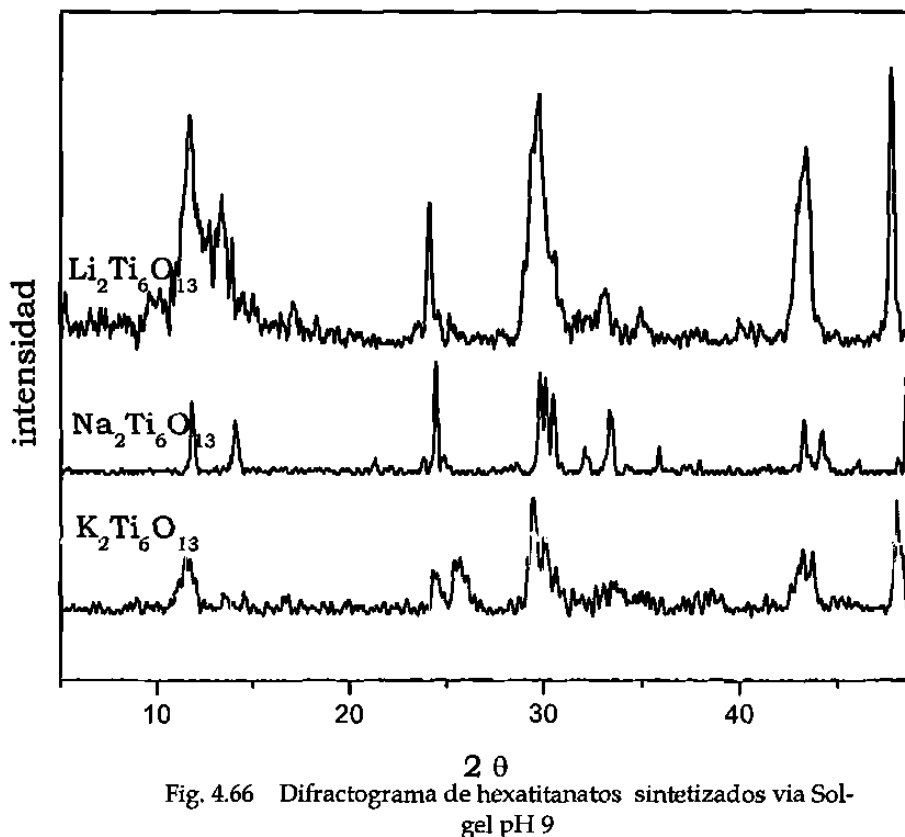


Fig. 4.66 Difractograma de hexatitanatos sintetizados via Sol-gel pH 9

ATD-ATG

Los termogramas que se presentan a continuación muestran el comportamiento de las muestras frescas de cada uno de los hexatitanatos (Fig. 6.67) al ser expuestos a cambios de temperatura. Los comportamientos de estos son semejantes, es necesario mencionar que la muestra correspondiente al hexatitanato de sodio se sometió a una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los titanatos de litio y de potasio se sometieron a una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todas la muestras presentan una pérdida de peso (8-10%) antes de los 100°C debida a la evaporación de agua, compuestos orgánicos y solventes. A partir de los 400°C se observa una pérdida abrupta de peso (15-20%) debida a la deshidroxilación del material.

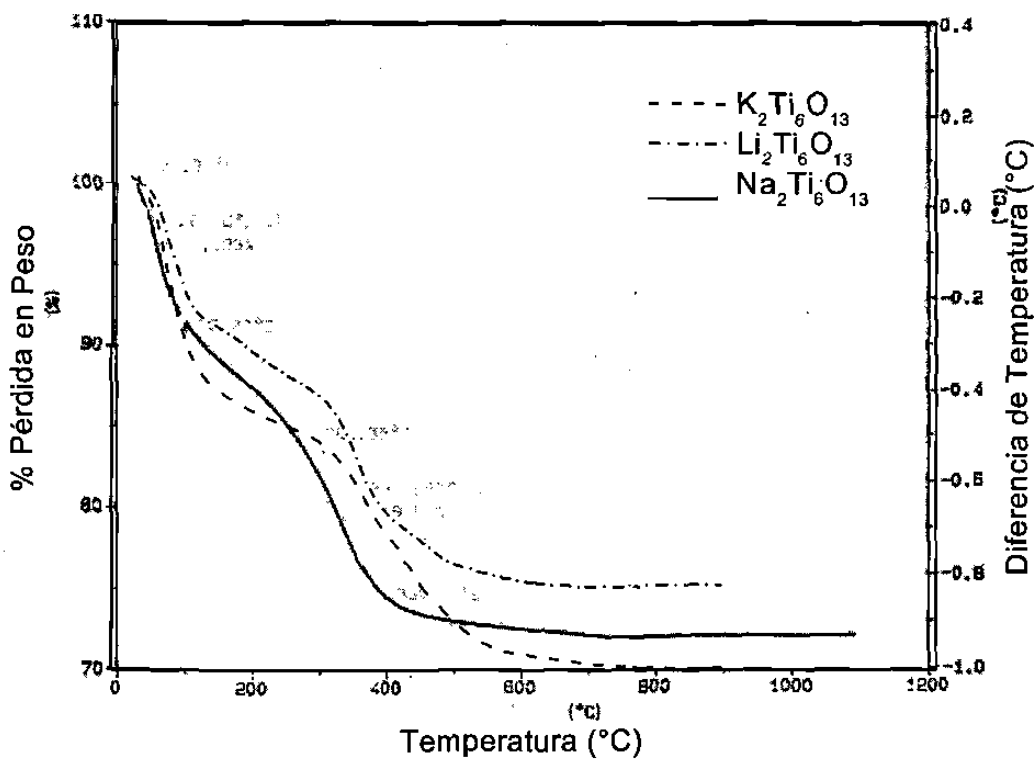


Fig. 4.67. Termograma de muestra fresca de hexatitanatos sintetizados a pH 9, atm N_2 .

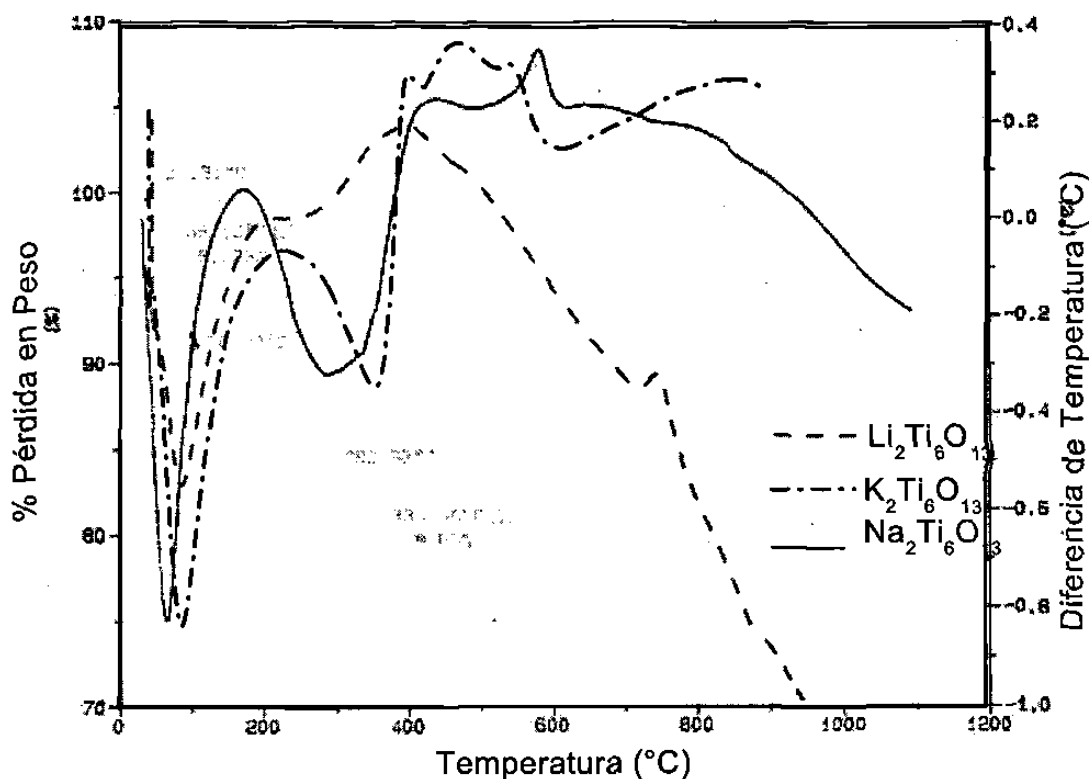


Fig. 4.68. Termograma de muestra fresca de hexatitanatos sintetizados a pH 9. atm N₂.

En el termograma de la Fig. 4.68 se observa la diferencia de temperatura, durante estos comportamientos se pueden observar cambios en el material con respecto de un inerte, antes de llegar a los 100 °C, en todos los casos se observa un pico endotérmico lo cual indica que la muestra requiere energía al desorber material orgánico ó agua físicamente enlazada. Antes de llegar a los 400 °C se muestra otra absorción de energía al liberarse el grupos OH químicamente enlazados. Al seguir aumentando la temperatura los comportamientos de cada muestra son similares aunque las transiciones cristalinas ocurren a diferentes temperaturas, mostrándose para el titanato de litio un pico exotérmico a 620 °C, mientras que la liberación de energía para el hexatitanato de sodio sucede a 589 °C y para el titanato de potasio se observan dos transiciones cristalinas, la primera a 350 °C, correspondiente a hexatitanato de potasio según estudios de DRX, la segunda es la transición debida a la transición hexatitanato de potasio-rutilo, ocurrida a 450°C. Siendo observada a menor temperatura el hexatitanato de potasio, cabe recordar que el hexatitanato de

potasio es el catión más grande que estamos sintetizando de todos los titanatos, la red de este sistema se deforma según el tamaño de este, por lo que podemos deducir que al no encontrarse en una situación estable al suministrar mas energía adopta una nueva configuración cristalina.

FTIR

El espectro de la Fig. 4.69 muestra para todos las muestras calcinadas a la temperatura donde se presenta la fase cristalina que todas las bandas de OH y las correspondientes a compuestos orgánicos han desaparecido, solo se observan aquellas que indican la presencia de enlaces M-O aproximadamente a alrededor de los 960 cm^{-1} .

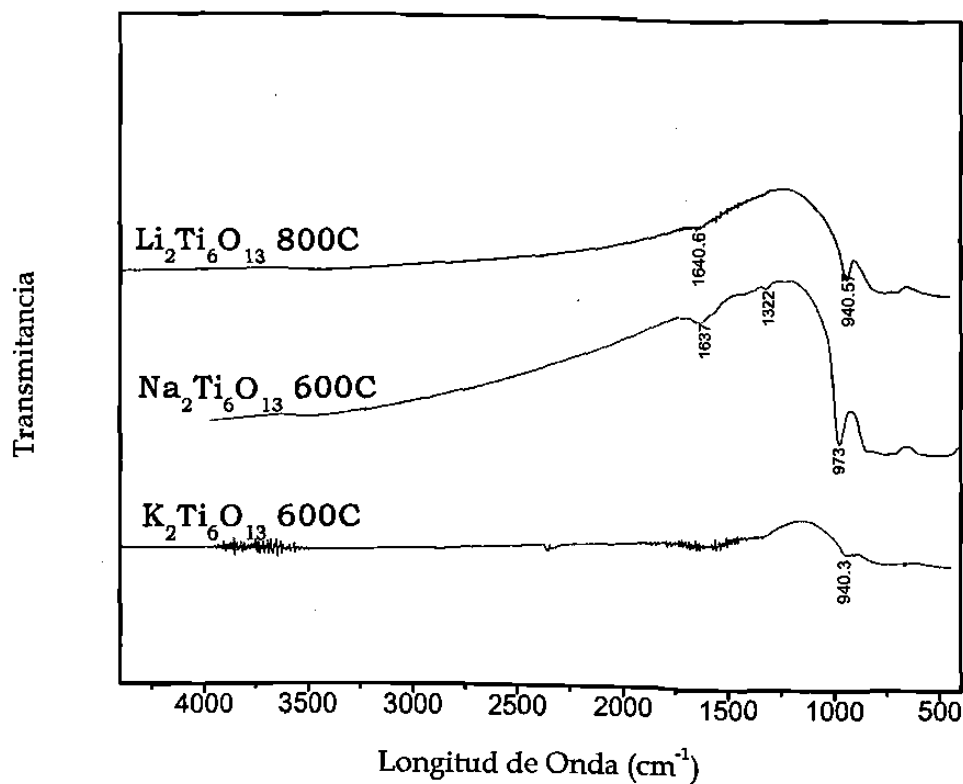


Fig. 4.69 Espectro FTIR de los diferentes hexatitanatos a temperaturas donde es obtenida la estructura cristalina.

Tanto en el hexatitanato de litio y sodio a pH 9 se observan pequeñas bandas correspondientes a vibraciones de grupos OH de flexión, tales grupos habían quedado atrapados en la red, los cuales desaparecen al seguir incrementándose la temperatura o con un mayor tiempo de retención de la temperatura. Estos compuestos resultaron menos hidroxilados que los sintetizados a pH ácido, ya que la síntesis a pH ácido favorece más la hidroxilación que la condensación, quedando atrapados en la red grupos OH.

☞ Caracterización por UV-Vis (RD)

Los espectros (Fig. 4.70) muestran que las bandas de absorción se encuentran en la misma región mostrando un comportamiento muy parecido. Se observan las muestras en donde se han presentado las fases cristalinas, la muestra con mayor cristalinidad es la correspondiente a titanato de litio ya que es la muestra calcinada a 800 °C.

Es a 600 °C cuando el hexatitanato de potasio empieza a formarse de acuerdo

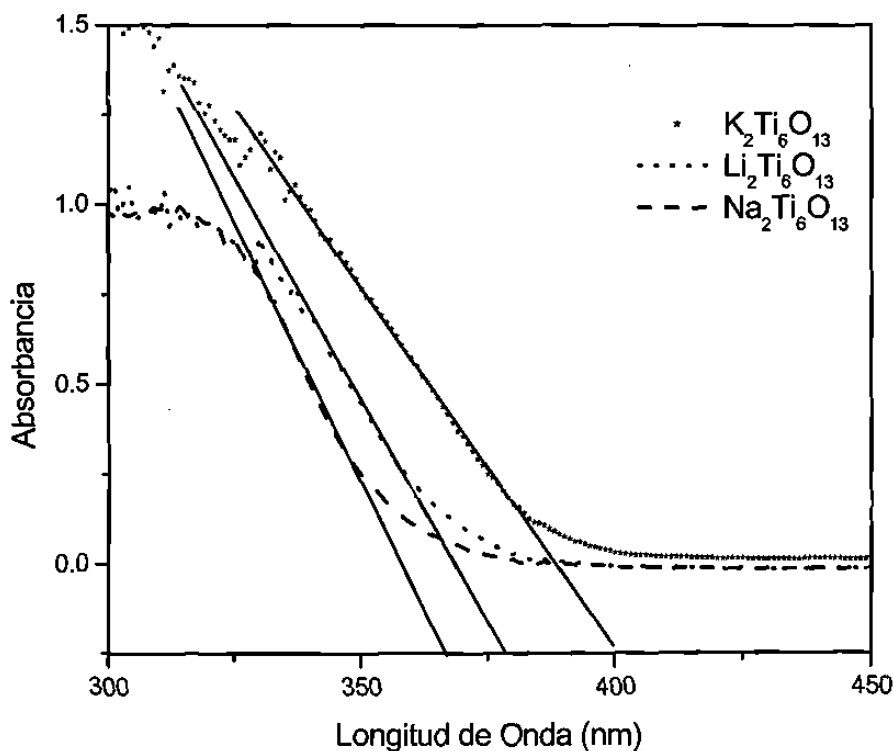


Fig. 4.70 Espectro UV-Vis de hexatitanatos sintetizados por Sol-gel pH 9, utilizado el cálculo de valores de E_g .

a la presencia de reflexiones más intensas en los difractogramas así mismo el titanato de sodio. Los valores de E_g (Tabla 4.21) muestran un incremento de acuerdo al incremento de la temperatura. Este comportamiento deriva que la E_g depende en este caso más de la conformación cristalina que de la beneficio que proporciona la formación de defectos y vacancias en la red, al desorberse los compuestos orgánicos.

Tabla 4.21 Valores de Energía de Banda Prohibida y Propiedades Texturales de hexatitanatos sintetizados a pH 9

Compuesto	Temperatura Calcinación (°C)	E_g (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño De Poro (Å)	Volúmen de Poro (cc/g)	Tipo de Isoterma	Tipo De Histéresis
Li ₂ Ti ₆ O ₁₃	800	3.36	22.8	-	0.133	III	A-Poros Cilíndricos
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	600	3.26	59.2	529.9	0.642	III	A-Poros Cilíndricos
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	600	3.22	19.66	330.4	0.187	III	A-Poros Cilíndricos

☞ Adsorción de Nitrógeno

Las isotermas correspondientes a las muestras sintetizadas a pH 9 que muestran los hexatitanatos de litio, sodio y potasio se muestran en la Figura 4.71. En donde puede apreciarse la pobre adsorción de gas por la muestra calcinada a 600 y 800 °C. Todas ellas son muestras poco porosas ya que adsorben solo a altas presiones.

En las distribuciones de tamaño de poro mostradas la Tabla 4.20 puede verse que la muestra calcinada a 800 °C para hexatitanato de litio tiene poros que contribuyen al volúmen con 0.133 cc/g. En la muestra calcinada a 600 °C del titanato de sodio se observa que el tamaño de poro mesoporosa de 529.9 Å y por consecuencia el volúmen con 0.642 cc/g. Con un tamaño de poro menor se encuentra el titanato de potasio con 19.66 Å, el menor de las tres muestras, los poros contribuyen con un volumen de 0.187 cc/g. La forma de los poros en todos los

casos es cilíndrica, requerirá aproximadamente la misma energía para la absorción que para la desorción. En comparación con las muestras sintetizadas a pH ácido, estas poseen similares áreas superficiales exceptuando por el titanato de sodio.

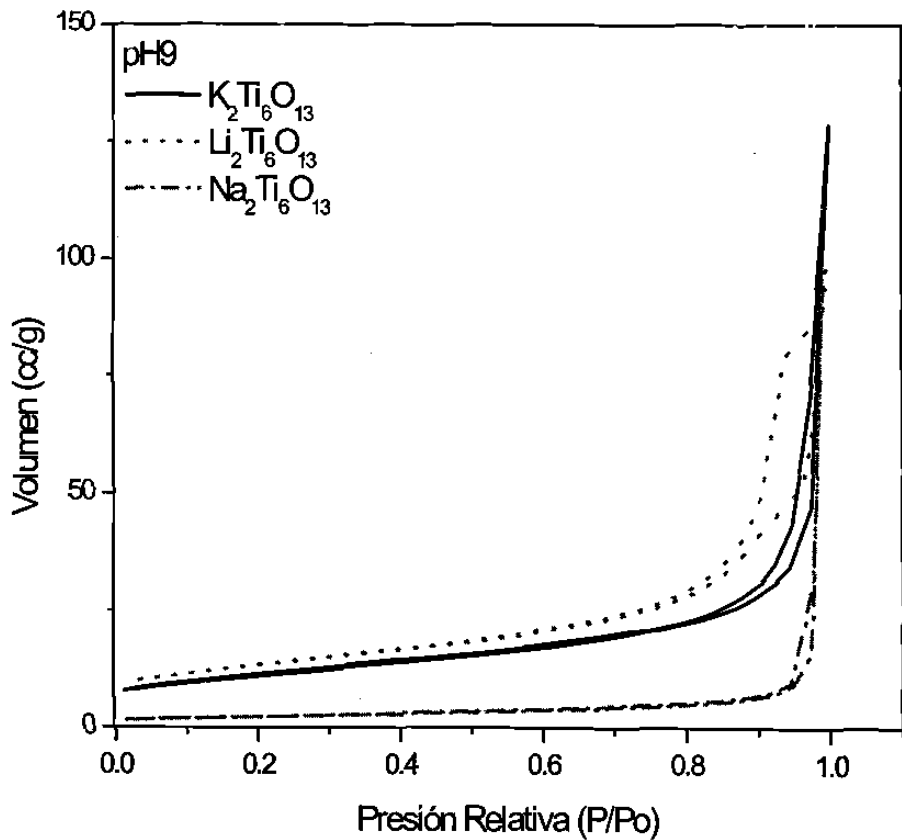


Fig. 4.71 Isotermas de adsorción y desorción de hexatitanatos. Sol-gel pH 9 a diferentes temperaturas

 3. Estudios de Actividad Foto catalítica de los hexatitanatos sintetizados a pH 9

La degradación correspondiente a las muestras de potasio sintetizadas a pH ácido se muestra en las Figuras 4.72 y 4.73. Se presenta una degradación de aproximadamente el 90% a los 200 minutos. La muestra más activa parece ser la calcinada a 800 °C del titanato de litio, seguida de la calcinada a 600 °C del titanato de sodio y por último la calcinada a 600 °C del titanato de potasio. Los valores de cinética obtenidos según el comportamiento del modelo de Langmuir-Hissenwoold se encuentran en la Tabla 4.21. En donde se observa que el menor tiempo de media de ambos pH de síntesis corresponde a la muestra calcinada a 800 °C del haxatitanato de litio, señalando que mediante los estudios de DRX sabemos que encontramos a esta temperatura un material completamente cristalino con intensidades muy altas.

Tabla. 4.21 Parámetros cinéticos de los compuestos sintetizados por Sol-Gel a pH 9

PH 9	Temperatura (°C)	$K_1 (10^6)$	K_2	$K_1 K_2$	$T_{1/2}$ (min)
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	800	4.2327	22326	0.094	18
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	600	1.2115	34048	0.041	42
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	600	-2.8658	-3751.1	0.0108	161.2

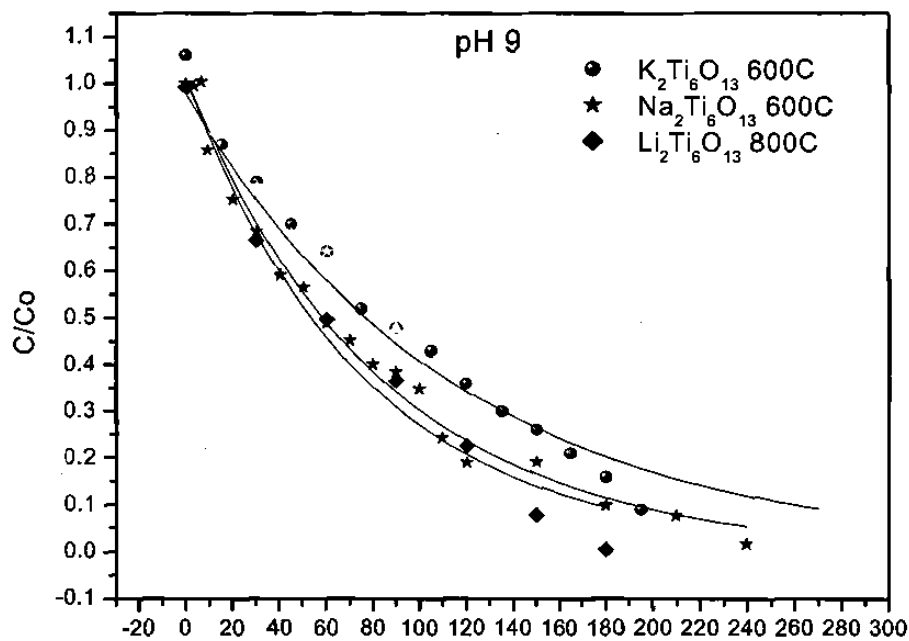


Fig. 4.72 Comportamiento de la actividad fotocatalítica de los hexatitanatos sintetizados a pH 9, con 1 ml H_2O_2 , $\lambda = 365nm$

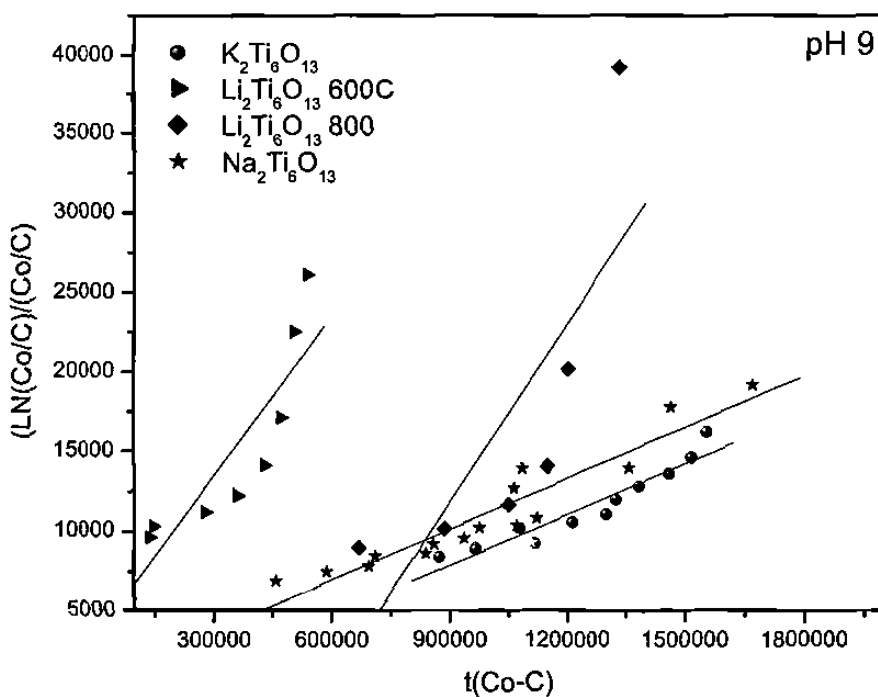


Fig. 4.73 Gráfico de comportamiento del sistema de acuerdo al método Langmuir-Hiselwood de los hexatitanatos sintetizados a pH 9, 1 ml H_2O_2 , $\lambda = 365nm$

CONCLUSIONES

- ❖ Se logró la síntesis por estado sólido de los hexatitanatos de sodio y potasio.
- ❖ Por vez primera se obtuvo la síntesis del hexatitanato de sodio, litio y potasio por el método sol-gel partiendo de los alcóxidos respectivos, utilizando para la síntesis dos pH de reacción, 3 y 9.
- ❖ Todos los compuestos sintetizados con condiciones básicas se obtuvieron a tiempos de reacción menores que los sintetizados a pH 3. Esto debido a que la síntesis básica favorece la condensación, provocando mayores áreas superficiales, obteniéndose un tamaño de partícula menor, lo cual ayuda a que requiera menos energía para trasladar los reactivos a la frontera de grano para su reacción.
- ❖ En todos los casos, los geles obtenidos a pH 3 resultaron mas hidroxilados que los obtenidos a pH 9, esto es congruente ya que la síntesis a pH ácido favorece la hidroxilación que la condensación, quedando atrapados en la red grupos OH.
- ❖ Los valores de E_g obtenidos para todos los compuestos sintetizados por el método cerámico resultaron menores que los obtenidos por sol-gel. Lo cual indica que los valores de E_g para este tipo de compuestos son mayormente influenciados por la estructura cristalina que por otro parámetro modificado (pH, temperatura de calcinación o ruta de síntesis).
- ❖ Los valores de E_g de las muestras sintetizadas a pH 3 son menores que las sintetizadas a pH 9, ya que se favorece la hidrólisis a pH ácido, quedando atrapados en el seno de la red grupos OH. Durante la desorción de los grupos OH se crean

vacancias y defectos puntuales en la red, que facilitan el transporte de electrones, ocasionando la disminución de los valores de E_g

- ❖ El área superficial de todos los compuestos disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación. Evidentemente al aportar la energía suficiente provoca un reordenamiento cristalino, que a nivel macro se ve afectado en la disminución del área superficial. Esto se observa en los estudios de adsorción de nitrógeno con las muestras calcinadas a diferentes temperaturas.
- ❖ El tamaño de poro en todos los casos aumenta hasta una temperatura aproximada de 600°C que según los estudios de ATG es cuando se pierde la mayoría de grupos OH químicamente enlazados, dejando a su salida grandes poros abiertos que se cierran conforme aumenta la temperatura.
- ❖ El volumen de poro decrece conforme aumenta la temperatura, ya que a mayor temperatura decrece el área superficial y el tamaño de poro disminuye, mermando el área de contacto deseada para que interactúen los reactivos con la superficie del catalizador.
- ❖ Todos los compuestos sintetizados tienden a ser materiales no porosos, los hexatitanatos a bajas temperatura presentan isothermas tipo V, correspondientes a una adsorción en multicapas, mientras que a altas temperaturas son del tipo III presentando adsorción en monocapas.
- ❖ La mayoría de los poros tienen forma cilíndrica con ambos extremos abiertos, lo que indica que la energía que requiere para su adsorción y desorción son similares.
- ❖ En los estudios de degradación, no se activan los catalizadores cuando son irradiados con una longitud de onda de 635 nm (apéndice E), ya que la energía no es la suficiente para que se efectúen los saltos electrónicos y así degrade la 2,4-Dinitroanilina.

Los compuestos irradiados con una lámpara de longitud de onda de 254nm presentaron actividad en la degradación de la 2,4-DNA.

- ❖ El hexatitanato de sodio y potasio sintetizados por el método cerámico presentaron mayores actividades que cualquiera de los sintetizados por sol-gel.
- ❖ De los compuestos sintetizados por sol-gel, los titanatos de litio son los que presentan menores tiempos de degradación, sucediéndole los de sodio y al final los de potasio. Esto es posible que este relacionado con la distorsión que sufre la estructura cristalina con el cambio de tamaño del catión, como lo señala Inoue.
- ❖ El compuesto que presenta la mayor actividad es el hexatitanato de potasio sintetizado por el método cerámico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Owen D. Joyce, *Purif. de las aguas en Ing. Quím.*, Contaminación de las Aguas, 2, pp1, 1997
2. Nosaka Y., Kishimoto M., Nishino J., *J. Phys. Chem.*, Factors governing the initial process of TiO₂ photocatalysis Studied by Means of in situ electron spin resonance measurements, 102, 10279-10283, 1998
3. Ku Y., Hsieh C., *Wat. Res.*, Photocatalytic decomposition of 2,4-dinitroaniline aqueous TiO₂ suspensions, 26 (11), pp 1451-1456, 1992
4. Gutiérrez M., Leandro R, Sánchez E., *Ing. en Cs. Ambs.*, Procesos Microbianos de Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales, 34, pp 25-30, 1998
5. Sylvester P., Behrens E., Graziano M., *Separation Science and technology*, An assessment of inorganic ion exchange material for the removal of strontium from simulated Hanford tank wastes, 34 (10), 1981-1992,1999
6. Mínero R., Pellizeti E., Pichat P., *Chemosphere.*, Photo degradation of photochloriated dioxides and polychlorinated biphenyl in aqueous suspensions of semiconductor irradiated with simulated solar light, 17, 449-510, 1988
7. Pruden, A. L. Ollis, *Environment Sc. Technol.*, degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide, 17, 628-631, 1983
8. Hutzinger O., *The handbook of environmental Chemistry*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1980
9. Turchi C., Ollis D.F., *J. Catal.*, Photo catalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hydroxyl radicals, 122, pp 1748, 1990
10. Rominder P., Sury S., Liu J., Hond D., Crittanden, J. *Wat. Env. Res.*, Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organ metal contaminants in water, 65 (5), pp 665-674, 1992
11. Sánchez E., López T., *Materials Letters*, Effect of the preparation on the band gap of titania and platinum-titania sol gel materials, 25, pp 271-275, 1995
12. Alberci A., Iamlim W. E., *Applied Catalysis B. Environmental*, Studies of a photo catalytic reactor, 14, pp 55-68, 1997

13. Amalric L, Guillard C., Blanc-Brud, Pichad P., *Wat. Res.*, Correlation between the photo catalytic degradation over TiO_2 in water meta and para substituted metoxy benzoic and their electron density, hydro phobic and properties on chloro benzenes., 30 (5), pp1137-1142, 1996
14. Chen J., Ollis D., Rulkonsw y Col., *Wat. Res.*, Heterogeneous Photo assisted catalysis: Conversions of Dichloro ethylene, chloro acetic acid and chloro benzenes., 30 (3), 661-668, 1999
15. Matos J., Laine J., Hermann J., *Applied Catalysis B. Environmental*, Photocatalysis in the treatment in the water contamination, 18, pp 281-291, 1998
16. Zhao J., Wu K., Hidaka H., Serpone y Col., *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, Surfactant TiO_2 dispersion under visible light irradiation, 94 (5), 673-676, 1998
17. Matthews R. W., *Wat. Res.*, Photoxidation organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, 20, pp 569-578, 1986
18. Ku Y., Hsieh Ching., *Wat Res.*, Purification of water with near UV illuminated suspensions of titanium dioxide, 26 (11), 1451-1456, 1992
19. Ogura S., Kohno M., Sato K., *J. Mater. Chem.*, Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates and photocataytic activity for water decomposition, 94 (1), 89-94, 1998
20. Dussarrat C., Howie A., Mather G., West A., Torres-Martínez., *J. Mater. Chem.*, Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$, 7 (10), 2103-2106, 1997
21. Hernández A., Torres-Martínez., López T., *Materials Letters*, Preparation of ternary compound $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, by the sol-gel process, 45, 340-344, 2000
22. Krogh E., Andersen I. G., *Solid State Ionic*, Photoconduction in $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$, 27, 181-187, 1998
23. Inoue Y., Kubobawa T., Sato K., *J. Phys. Chem.*, Photocatalytic Activity of alkali-metal titanates combined with Ru in the decomposition of water, 95, 4059-4063, 1991
24. Inoue Y., Kikan K., Sosetsu Y., *CODE KKSOEC Journal*, Photo catalysis using titanates and niobiates with tunnel structures of decomposition of water, 23, 113-120, 1994

-
25. Ogura S., Kohno M., Sato K., Inoue T., *Phys. Chem.*, Photocatalytic properties of $M_2Ti_6O_{13}$ (M= Na, K, Rb, Cs) with a rectangular tunnel and layer structures, 1(1) 179-183, 1999
 26. Binti R., Hayashi H., Nagase T., Ebina T., *Chem Mater.*, Hydrothermal synthesis of potassium hexatitanate under sub critical and supercritical conditions and its applications, 13, 842-847, 2001
 27. Jacobson, Howard S., *Du Pond de Nemours*, Sol-gel process for the manufacture of fibrous alkali metal hexatitanates, Patent US CODEN: USSXXAM US 3737520 19730605, 1973
 28. Singer T., Kaurz J., Harold E., *Lewis Res. Cent.*, Semiconductor Hexatitanates, NASA, 1973
 29. Azum K., Yasuda L., *Masasumi Kubota LTD.*, New Antimicrobial Compounds, Jpn Kokai Tokio Kohno, Japan, 1998
 30. Inoue Yasunobo, *Dept. Chem, Nagaoka Univ. Tech.*, Photocatalytic decomposition with alkaline hexatitanates, Nagaoka Japan, 1994
 31. Pellizeti E., Serpone N., Schiavello M., *Photocatalysis and Env. Trends and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1989
 32. Schiavello M., *Photocatalysis. Trends and Applications*, Ed., Kluwer Academic Publishers, Part III, Dordrecht, 1988
 33. Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard, *Ciencia de los Materiales*, Mc. Graw Hill., Cap 4, 1991
 34. McKelvey J. P., *Física del Estado Sólido y Semiconductores IV*, Ed. Limusa, Cap 8-10, 1996
 35. Kingery W. D., Bowen HK., Uhlmann D R., *Introduction to Ceramics*, Ed. Wiley Interscience, 1976
 36. Komarevsky, Morriez CH., *Catalytic, Photocatalytic, Electrolytic Reactions*, Technique of Organic Chemistry VI, Moscow, 1970
 37. Webb P., Orr C., Camp W., *Analytical Methods in Fine Particle Technology.*, Micromeritics, Norcross, Cap 1, 1997
 38. Rulkens W. and Bruning H., *Wat. Res.*, Photocatalized oxidation and organochlorides in the presence of nature TiO_2 and metalized TiO_2 suspensions, 3, 661-668, 1989
 39. West Anthony R., *Solid State Chemistry and its Applications*, Ed. Wiley and Sons, cap 1, 1984
-

-
40. Villegas M., Fernández J., *Bol. Soc. Esp., Ceram Vidr.*, Preparación de vidrios silicatos alcalinos por el método sol-gel, 26 (2), Cap I, 99- 108, 1987
 41. Brinker J., Scherer G., *Sol-gel Science*, Ed. Book News, Inc. Portland, Or., Cap I, pp 2-21, 1990
 42. Duran A., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, Sol-gel: Un nuevo camino hacia el vidrio 25 (6), 395-405, 1986
 43. González R., López T., Gómez R., *Catalysis Today*, Sol-gel preparation of supported metal catalysis, 35, 293-317, 1997
 44. Merrit Dean W., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Ed. CECSA, México, Caps. 3-5, 1986
 45. Vera P. L., *Síntesis, Caracterización y Aplicación de catalizadores de TiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂-Fe₂O₃*, Tesis de Licenciatura del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, 1999
 46. S. Lowell., Joan Shields, Chapman Hall., *Powder Surface And Porosity*, Quantachrome Corporation US., Cap 4 y 8, 1998
 47. Paul A Webb., and Cly Orr., *Analytical Methods in fine Particle Technology.*, Micromeritics, Ed. Chapman and Hall, New York, 1991
 48. Barton T., Bull L., *Chem Mater*, Tailored Porous Materials, 11, 2633-2656, 1999
 49. S. Lowell., Joan Shields., Chapman Hall., *Powder Surface And Porosity*. Quantachrome Corporation US., Cap 4 y 8
 50. 37-0952, JCPDS, 1997, v. 1.30
 51. 13-0589, JCPDS, 1997, v. 1.30
 52. 13-0574, JCPDS, 1997, v. 1.30
 53. Janssen F. J. J. G., Van Saten R. A., *Environmental Catalysis*, Catalytic Science, Imperial College Press, Cap. Heterogeneous Catalysis, 1998
 54. Sato S., Tanaka., Kakaoka T., *Journal of Solids State Chemistry*, Materials Chemistry and Physics, 32, 141-152, 1992
 55. Jinci Z., Wu K., *J. Chem, Soc. Faraday Trans*, Photocatalysis compounds in water decomposition, 94 (5), 673-676, 1998
 56. Islas C. M., *Preparación, Caracterización y Aplicación de los catalizadores de son y SnO₂-Fe₂O₃*, Tesis de Licenciatura del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, 2001

APÉNDICE

APENDICE A

Cálculo de Energía de Banda Prohibida

Una transición Directa Permitida se considera a una absorción entre dos valles directos en donde para todas las transiciones permitidas se conserva el momentum, la densidad de estados directamente asociados (N) es :

$$N(h\nu) = \frac{(2m_r)^{2/3}}{2\pi^2 h^3} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Donde m_r es la masa reducida y esta dada por $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$

donde m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente.

Se tiene el siguiente coeficiente de absorción (α) en función de la energía incidente ($h\nu$):

$$\alpha(h\nu) = \frac{q^2 (2m_r)^{3/2}}{nch^2 m_r} (h\nu - E_g)^{m/2}$$

y además, se puede considerar como una constante el siguiente término

$$A = \frac{q^2 (2m_r)^{3/2}}{nch^2 m_r}$$

siendo n el índice de refracción, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y m es un valor que depende del tipo de transición del semiconductor siendo $m=1$ para una transición directa y $m=4$ para una transición indirecta.

Dejando A para conocer la energía de banda prohibida (E_g), se tiene :

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad \text{con } m=1$$

$$\alpha/A = (h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (\alpha/A^2) = h\nu - E_g$$

Como A es una constante, si $\alpha=0$, por lo tanto $h\nu = E_g$, siendo también constante la energía incidente. Despejando la E_g :

$$(\alpha/A)^2 = E_g,$$

igual a la ecuación de la recta: $y = mx + b$

$$\text{si } E_g = \frac{hc}{\lambda},$$

$$\text{y si } y = \alpha=0, \quad 0 = A + Bx,$$

$$x = \frac{A}{B} = \lambda(nm)$$

Por tanto

$$Eg(eV) = \frac{1239}{\lambda(nm)}$$

En la práctica, lo que se hace es la extrapolación de una línea recta hacia el eje de las abscisas cuando esta pase través de los puntos en donde hay un punto de inflexión en la absorbancia. Cuando la extrapolación coincide con el eje de las abscisas, la cual pasa por los puntos experimentales, donde el ascenso en las absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas, $\alpha=0$, por lo que $h\nu=Eg$ y se determina el valor de la Eg .⁵²

APÉNDICE B

2, 4-Dinitroanilina

Este es un compuesto orgánico, que se utiliza como materia prima en la elaboración de colorantes industriales. La 2,4-DNA es un compuesto sólido de color amarillo, polar, parcialmente soluble en agua y presenta un punto de fusión de 187°C, además de ser una base muy débil. En medios ácidos está en forma de sales y en medios básicos se reconvierten con facilidad en aminas libres. Este presenta un espectro de absorción como el que se muestra en Fig A-1.

Los primeros tres picos corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático que han sido desplazadas hacia longitudes mayores debido a los grupos NO_2 (cromóforo) y NH_2 (auxocromóforo) y hacen que aumente la intensidad de las bandas. El pico situado a 346 nm no está bien caracterizado, sin embargo este puede asignarse a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo cromofórico azo ($-\text{N}=\text{N}-$) el cual se ha asignado a un pico ubicado en 347 nm.⁵³

De acuerdo a la Ley de Beer, la intensidad de los picos de absorción dependen de la concentración, por lo que se puede monitorear la concentración de la 2,4-DNA remanente a diferentes tiempos de exposición después de ponerse en contacto con el catalizador y bajo la exposición de la radiación UV (Fig. A-2).

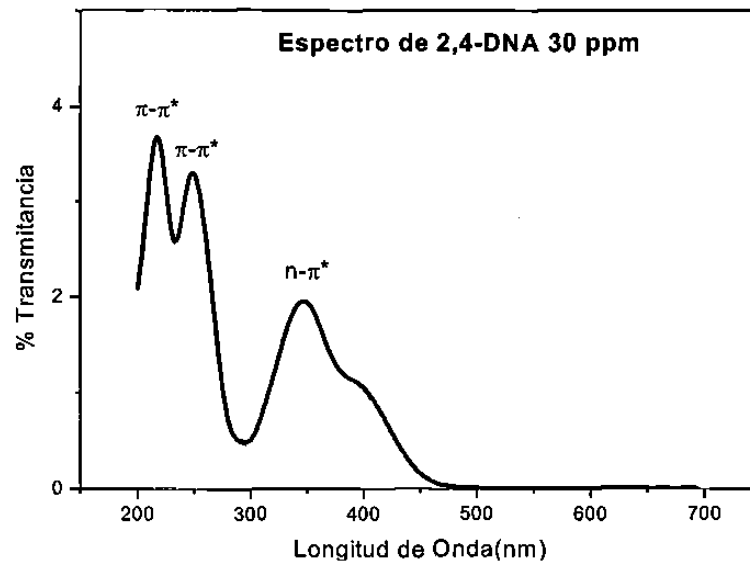


Fig. A-1 Espectro de la 2,4-dinitroanilina en solución acuosa al 30 ppm.

APÉNDICE C

Curva de Calibración

Para obtener la curva de calibración de la 2,4-DNA (figura A-2) se emplearon soluciones patrón de 5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm) ajustadas a pH7 siendo analizadas por espectrofotometría de UV-vis con arreglo de diodos (Modelo Lamda 12). Para obtener la curva de calibración se tomó como referencia la banda de absorción situada a 346 nm, ya obtenida, se realizó una regresión lineal para conocer la ordenada al origen a y la pendiente B de la recta como se muestra la Figura A-2.

La curva de calibración sirvió de apoyo para determinar la concentración de la 2,4-DNA.

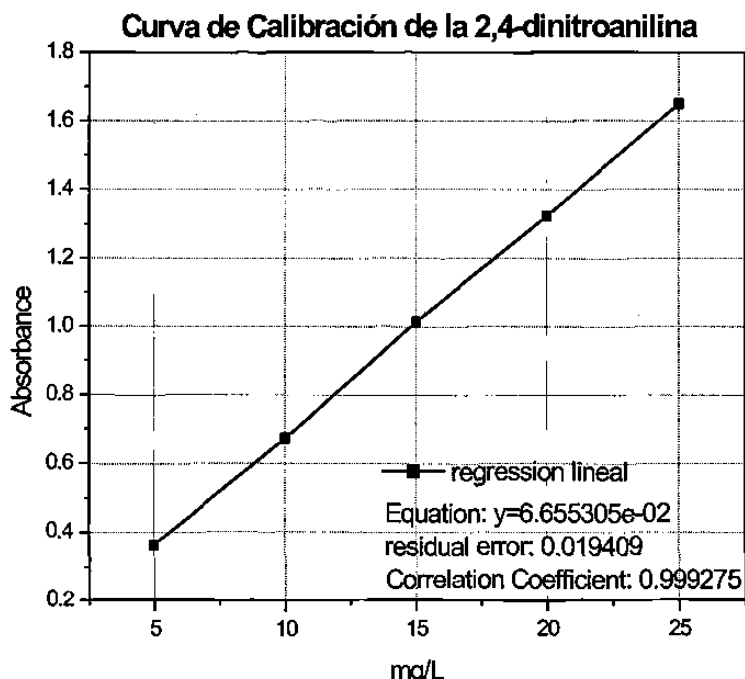


Fig. A-2 Curva de Calibración de la 2,4- DNA a diferentes concentraciones.

APENDICE D

Cinéticas de fotoreactividad

Para dar seguimiento al estudio de la cinética de reacción y conociendo las concentraciones de la 2,4-DNA no degradada en función del tiempo, se calcularon los parámetros cinéticos como son la velocidad aparente k_1 , la constante de adsorción k_2 , la reactividad aparente k_1k_2 y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$). Las reacciones fotocatalíticas heterogéneas siguen una cinética de velocidad de acuerdo al modelo de Langmuir-Hishelwood la cual tiene la forma

$$r = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_2 C}$$

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 ha demostrado linealidad cuando se grafican los datos del inverso de la velocidad inicial contra el inverso de la concentración inicial.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2} \frac{1}{C}$$

La pendiente es positiva [$= (k_1 k_2)^{-1}$] y el punto de intersección es $(k_1)^{-1}$.

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

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{m A k_1 k_2 C}{1 + k_2 C}$$

Donde m es la masa del catalizador, A son los sitios de adsorción por gramo de catalizador y V es el volumen del líquido.

Integrando la ecuación desde un tiempo $t = 0$ al tiempo $t = i$ y desde la concentración inicial C_0 a la concentración final C_i , y reorganizando la ecuación se tiene:

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C}}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{m A k_1 k_2}{V(C_0 - C)} t$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de una recta $y = a + bx$ por lo que al graficar $[\ln(C_0/C) / (C_0 - C)]$ vs $t / (C_0 - C)$ 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 $b = (m A k_1 k_2) / V$ donde $k_1 = bV / m A k_2$.⁵²

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

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

APÉNDICE E.

Estudios de Actividad Fotocatalítica.

Para el estudio de actividad fotocatalítica se eligió en la degradación del compuesto orgánico, 2,4-dinitroanilina, un contaminante comúnmente desechado por la industria textil (anexo B). Se realizó este estudio como se explica en el capítulo 3.

Se conoce la absorbancia y en función a la ley de Beer, se procedió a calcular las concentraciones correspondientes a la 2,4-DNA que aun no se había degradado, esto mediante la curva de calibración basándose en uno de los mas grandes picos que presenta la 2,4-DNA, el correspondiente a 346 nm a diferentes intervalos de tiempo. La energía de banda prohibida de los sólidos es un factor importante que puede restringir el uso del catalizador en el estudio de fotocatálisis. Entre menor sea la E_g , necesitará menor energía para crear los pares electrón-hueco responsables de la degradación de compuestos contaminantes. Esto se puede interpretar de acuerdo a las reacciones que suceden en el proceso fotocatalítico, ver capítulo 1.6.

Para dar seguimiento al estudio de cinética de reacción conociendo las concentraciones de 2,4-DNA no degradada en función con el tiempo, se calcularon los parámetros cinéticos como son la velocidad aparente K_1 , la constante de adsorción K_2 y la reactividad aparente (k_1/k_2) y el tiempo de vida media descritos en apéndice D.

Las condiciones de degradación fueron las siguientes: se eligió pH neutro para la degradación, irradiación con lámparas UV Spectroline de una longitud de onda de 365nm, de $850\mu\text{w}/\text{cm}^2$ y una de 254nm de $1100\mu\text{w}/\text{cm}^2$, a temperatura y presión ambiente. La degradación se siguió por un espectrofotómetro UV-Vis, ya que la 2,4-DNA colorea en este intervalo, por lo que se construyó una curva de calibración para saber como se degradaban estos compuestos. Se presentaron los gráficos de concentración no degradada en el comportamiento de la 2,4-DNA frente a la radiación y los compuestos a estudiar. Fig. A-3

En la figura se muestra el espectro de absorción del la 2,4-DNA, donde se observa que el pico de absorción a 346 nm conforme avanza el tiempo, esta banda tiende a decrecer de intensidad hasta desaparecer debido a la fotodegradación, es decir, la radiación ultravioleta provoca el rompimiento de los enlaces correspondientes a los grupos amino.

Fueron realizados estudios acerca del comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones: c/s irradiación, c/s peróxido de hidrógeno, c/s catalizador.

Degradación a diferentes Condiciones en el Sistema

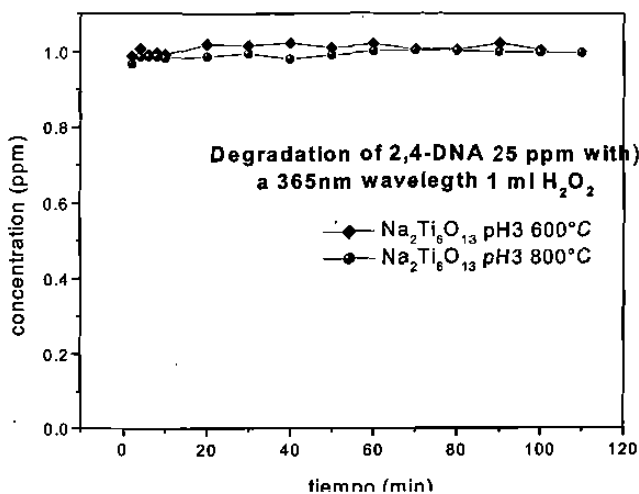


Fig. A-2 Comportamiento de la fotoactividad de Na₂Ti₆O₁₃ pH 3, con 1 ml H₂O₂, λ= 365nm

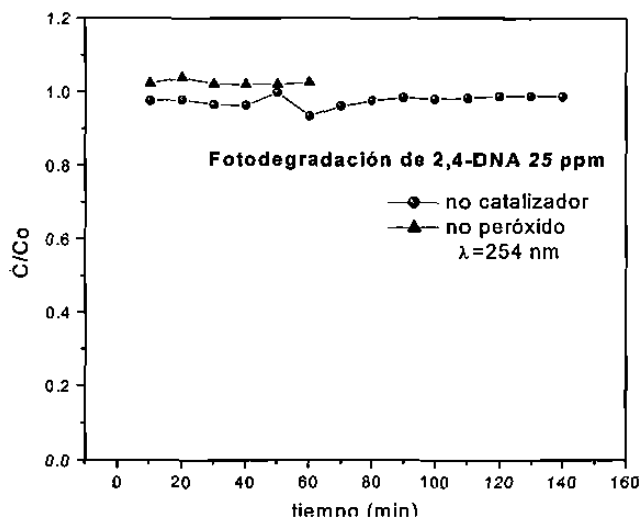


Fig. A-3 Comportamiento de la fotoactividad del sistema, λ= 254nm, sin H₂O₂, sin cat.●

Se realizaron ensayos acerca de la irradiación del sistema, resultando que cuando no es irradiado, el sistema no degrada, es cuando se irradia con luz UV-vis en donde se presenta degradación de los contaminantes pero esta luz debe tener una longitud de onda específica.

Del mismo modo se estudio el efecto de la irradiación de una lámpara a mayor longitud de onda que la del a Eg con una radiación de 365 nm, en donde como muestra la Figura A-3 las pruebas correspondientes a los hexatitanatos de sodio a pH 3 de 600° y 800°C, en donde se observa que las concentraciones se mantienen constantes por lo que no decrece la concentración de la 2,4-DNA, por lo tanto, no hay degradación. Se conocía que con radiación de longitud de onda λ=254 nm existía degradación Fig. A-3, por lo que se ensayaron sistemas en donde solo la 2,4-DNA era irradiada

sin el catalizador, para comprobar que no se descomponía solo con la radiación. De igual manera se dispuso un sistema en el cual no fuese añadido al sistema tanto

catalizador como peróxido en cada caso respectivamente, resultando para los dos casos anteriores que no existió degradación.

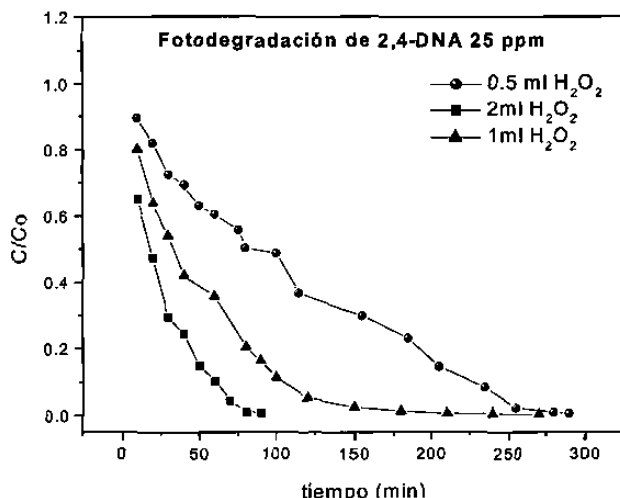


Fig. A-4 Comportamiento de la fotoactividad del sistema, a diferentes conc. de H₂O₂, λ = 254 nm

peróxido más rápidamente se realizará la degradación.

Después de estudiar las condiciones de reacción más importantes se dispuso a realizar los experimentos a un pH=7, con una lámpara de 254 nm, y añadiendo solo 1 ml de peróxido por cada litro de solución. Para la degradación se utilizó una solución de 25 ppm inicial de 2,4-DNA.

Otro de los factores que se variaron fue la concentración de peróxido de hidrógeno. A los experimentos se les añade una concentración definida de peróxido de hidrógeno que será el responsable de iniciar los procesos de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor. Fig. A-4, que como es de esperarse entre más concentración de

