



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOMATERIALES DE CuMn/TiO_2 a pH 5 y
600°C, SOL-GEL”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN FARMACIA**

**PRESENTA
VALERIO VÁZQUEZ HERNÁNDEZ**

DIRECTOR DE TESIS
Dr. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ.
Depto. de Quím. Gral. FCQ

ASESOR DE TESIS
Dr. ALFONSO DANIEL DÍAZ FONSECA.
Depto. de Farmacia. FCQ

ASESOR DE TESIS
Dr. Samuel Treviño Mora
Depto. de Análisis Clínicos. FCQ

Septiembre 2016

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Métodos de síntesis de nanomateriales	6
2.2. Proceso sol-gel	8
2.3 Factores que afectan la síntesis del material, pH	9
2.4 Óxido de titanio (TiO ₂)	13
2.5 TiO ₂ como soporte	14
2.6 Importancia de TiO ₂ como catalizador	16
2.7 Óxido Cúprico (CuO)	16
2.8 Óxido de manganeso IV	18
2.9 Nanomateriales	19
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
4. JUSTIFICACIÓN	21
5. HIPÓTESIS	22
6. OBJETIVOS	23
6.1 Objetivo General	23
6.2 Objetivos Particulares	23
7. PARTE EXPERIMENTAL	23
7.1 Desarrollo experimental	24
7.2 Síntesis del nanocatalizador de TiO ₂ -600	24
7.3 Síntesis de nanocatalizadores de CuMn/TiO ₂ -1-1-5-600	25
8. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
8.2 Difracción de Rayos X (DRX)	27
8.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	27

8.4 Espectroscopia Infrarroja (IR)	30
8.5 Espectroscopia UV-VIS	31
8.6 Difracción de Rayos X (DRX)	32
8.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	34
9. CONCLUSIONES	36
11. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	37
12 BILIOGRAFIA	38

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE CuMn/TiO₂ A pH 5 y 600°C, SOL-GEL”.

1. INTRODUCCIÓN.

La preparación de óxidos metálicos por el método sol-gel, es un proceso alternativo en la preparación de catalizadores. En particular, la incorporación de metales de transición de la tabla periódica de Mendeleiev dentro del gel durante el paso de gelación, obteniendo, nanocatalizadores metálicos soportados altamente dispersos [1-4].

Las propiedades que presentan los nanocatalizadores dependen en gran medida del método de síntesis, condiciones y de los precursores metálicos utilizados, así como de las condiciones ácido-base y de la concentración de iones metálicos adicionados al soporte.

Un gran número de catalizadores soportados y no soportados, presenta interés en el campo de la catálisis heterogénea. Los catalizadores más usados son en procesos industriales, en control ambiental y del sector salud son: Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, MgO, TiO₂, zeolita, carbón activado entre otros [5-11]. Dentro de la gran cantidad de catalizadores soportados, el óxido de titanio (TiO₂) es un compuesto con propiedades semiconductoras y se ha utilizado en la degradación de una gran variedad de compuestos orgánicos, como nanoreservorio en procesos de encapsulación de sustancias activas y en diversas industrias químicas como petroquímicas. La investigación del nanomaterial de TiO₂ se ha enfocada principalmente en la modificación de la superficie y/o del volumen mismo, mediante la adición de impurezas para aumentar la eficiencia del soporte en procesos catalíticos. Los catalizadores, compuestos por TiO₂ se empezaron a aplicar en la década de los setenta, en el control de contaminación ambiental y en la reducción catalítica selectiva (SCR) [12, 13].

Los catalizadores soportados consisten en pequeñas partículas de metal dispersos sobre la superficie de un óxido poroso inorgánico, generalmente llamado soporte. La elección del soporte adecuado depende en gran parte del objetivo y aplicación para el cual se requiere el catalizador, así, los soportes de baja área específica se eligen cuando el metal es muy activo y los soportes de área específica grande se eligen cuando el metal presenta una actividad química muy pobre o baja.

2. ANTECEDENTES.

Las propiedades fisicoquímicas ópticas y electrónicas son muy importantes en un nanocatalizador, éstas se determinan en gran medida por el método de preparación. Comúnmente, la obtención de catalizadores metálicos soportados por alguna de las técnicas tradicionales (coprecipitación, intercambio iónico e impregnación) siguen las siguientes tres etapas:

1. La adición de la fase activa al soporte; puede ser por adsorción o intercambio iónico, precipitación o coprecipitación e impregnación.
2. Secado.
3. Activación (térmicamente o radiación).

2.1 Métodos de síntesis de nanomateriales.

Generalmente se han utilizado las siguientes técnicas de síntesis nanomateriales.

a) Intercambio iónico.

Este método consiste en intercambiar grupos hidroxilos (OH^-) o protones (H^+) del soporte con las especies aniónicas o catiónicas que se encuentran en la solución de la sal metálica a impregnar. En este método es importante ajustar el pH de la solución, con la finalidad de maximizar la interacción electrónica entre el soporte y el metal precursor. El conocimiento del punto isoeléctrico (es el pH en el que una superficie mineral cambia el signo de su carga eléctrica se denomina punto de carga cero). Es esencial si se desea conocer el grado de dispersión [14-16]. El objetivo fundamental de este método es lograr una mayor área superficial metálica, originando la formación de partículas muy pequeñas.

b) Precipitación o Coprecipitación.

La precipitación permite la preparación de compuestos a base de sulfuros, carbonatos y fosfatos, con actividad catalítica. El método consiste fundamentalmente en la reacción de una sal metálica en solución con un álcali. La base soluble en agua puede ser un hidróxido o carbonato de amonio; la reacción provoca la precipitación del hidróxido o carbonato del metal. Una variante de este

método es colocar en la solución el soporte formando una suspensión y soportar así el componente activo en éste. La utilización como catalizador o como soporte del producto que se obtiene por este método exige un cuidadoso control de las posibles impurezas que pudieran quedar atrapadas en el material [17-22].

c) Impregnación.

El método de impregnación es el procedimiento más general para la preparación de catalizadores soportados, en este proceso se distinguen las etapas siguientes [23-26]:

1. Preparación del soporte poroso como óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de magnesio (MgO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de circonio (ZrO_2) etc, que generalmente se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones extremas que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas.
2. Impregnación: el soporte se pone en contacto con una solución acuosa de una sal, la cual contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución desaparece por la adsorción del soporte, se denomina impregnación incipiente. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, el disolvente se elimina por evaporación o bien se separa la solución sobrante [27-32].
3. Secado: Por lo general se utilizan sistemas convencionales y la temperatura a la cual se realiza y no es mayor a los 100°C .
4. Descomposición en la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo al material a un tratamiento térmico adecuado.
5. Activación y estabilización: en esta etapa se incluyen todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

La impregnación da lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa sobre el soporte, lo que influye en el comportamiento catalítico del sólido obtenido [33, 34].

En los métodos tradicionales para la preparación de catalizadores se presentan algunos parámetros que no se pueden controlar, como:

1. El precursor metálico no se fije homogéneamente sobre la superficie el soporte.
2. El precursor metálico tienda a cristalizar (sinterización).
3. El precursor metálico se descomponga parcial o totalmente sobre la superficie del soporte.
4. La calcinación da lugar a que el óxido metálico se distribuya en forma heterogénea sobre la superficie del soporte, formando islas de metal y en consecuencia quedan zonas descubiertas que no contienen metal.
5. Que exista sublimación del metal durante los procesos de calcinación y reducción **[35-38]**.

2.2. Proceso sol-gel.

El proceso sol-gel se usa para preparar materiales poliméricos tales como soportes y catalizadores con propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas superiores a los catalizadores obtenidos por métodos tradicionales **[36-43]**. Esta técnica se divide en dos etapas:

1. Hidrólisis del alcóxido como precursor del catalizador (reacción de hidrólisis).
2. Policondensación del material **[44-46]**.

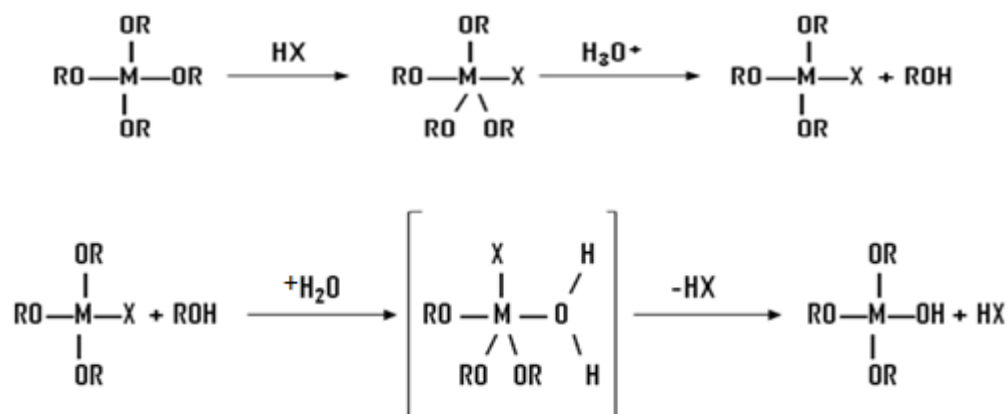
La gran ventaja de este método es que durante la primera etapa es posible la incorporación de metales activos y en la segunda etapa, el producto obtenido es un catalizador con el metal disperso sobre todo el soporte **[47-50]**, además el metal se incorpora en la red del soporte, optimizando de esta forma sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas **[45]**. En catalizadores soportados, el metal activo y el soporte pueden ser preparados en un solo paso, esto permite una gran economía en la preparación del catalizador, así como el desarrollo de catalizadores con nuevas propiedades. El método sol-gel también se puede usar

en la preparación de soportes puros. Estos soportes determinan la dispersión y estabilización del metal activo [51, 52], presentan un área específica, la cual puede regularse, si se controla el tamaño de la partícula y la porosidad, en la primera etapa de reacción. El metal activo también puede ser soportado por el método de impregnación, sin embargo los resultados, difieren de los obtenidos por congelación del soporte y metal activo [52].

Las propiedades iniciales del soporte, así como las de los catalizadores, pueden ser afectadas no solo por el cambio del catalizador de hidrólisis y/o el cambio en el pH, sino también por la incorporación de elementos extraños al “sol” [53, 54].

2.3 Factores que afectan la síntesis del material, pH.

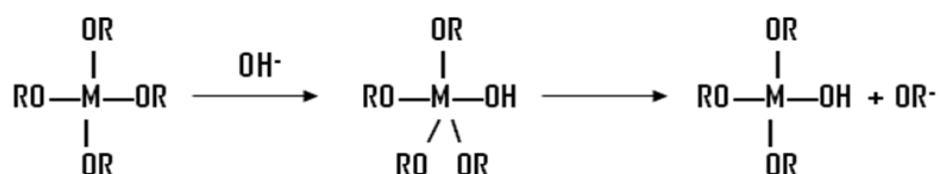
De acuerdo a esto, Broonstra establece que a condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápidamente y que el tiempo para la formación del gel se incrementa substancialmente [55], Andrianov [56] propone que la reacción de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica del tipo SN_2 . Bajo condiciones ácidas el grupo alcóxido se protona muy rápidamente en una sola etapa, la carga positiva del alcóxido protonado se reduce y el resultado de esto es un estado de transición en donde la eliminación del grupo alcohol se facilita. Esquema 1.



Esquema 1. Reacción de hidrólisis a condiciones ácidas.

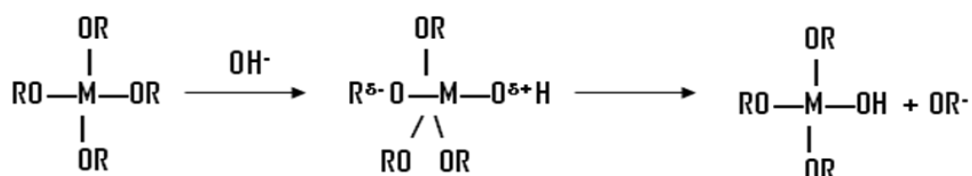
El anión correspondiente al ácido ataca al átomo metálico central incrementando su coordinación. La hidrólisis tiene lugar por el enlace M-X de las especies del estado de transición. Cuando la hidrólisis ocurre a condiciones básicas la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica bimolecular, en donde la hidrólisis

disminuye y la polimerización es catalizada por la base. Bajo estas condiciones los tiempos de gelación son considerablemente menores. Las partículas en condiciones ácidas son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 nm a 30 nm, dándole al material TiO_2 sintetizado, la propiedad de ser poroso, pero en condiciones muy ácidas existe un incremento hacia la microporosidad (< 2 nm). En condiciones básicas a pH 9 la reacción de hidrólisis ocurre lentamente y el tiempo para la formación del gel disminuye substancialmente, existiendo una reacción de ataque nucleofílico de los grupos hidroxilos sobre el metal, desplazando el ion alcóxido ayudado por enlaces de hidrógeno del ion alcóxido con el solvente, esquema 2.



Esquema 2. Reacción de hidrólisis a condiciones básicas.

A condiciones básicas la hidrólisis se realiza por un ataque nucleofílico de los grupos hidróxidos sobre el metal; un ion alcóxido es desplazado y este desplazamiento puede ser ayudado por enlaces de hidrógeno del ion alcóxido con el solvente. Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de hidrólisis a condiciones básicas.

El metal adquiere una carga negativa durante el estado de transición. Los electrones sustitutos, tales como el OH^- o $-\text{OM}$, ayudan a estabilizar la carga negativa sobre el metal, originando un incremento en la velocidad de hidrólisis por la sustitución de grupos OH^- .

El efecto de los diferentes catalizadores utilizados en las reacciones de hidrólisis y condensación han sido presentados por Pope [57]. Estos estudios resaltan la importancia de los iones hidrógeno e hidroxilos sobre el tiempo requerido para que la gelación sea completa, sin olvidar que los iones conjugados de los ácidos y las

bases también juegan un papel importante. El pH de la reacción es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado. A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm., incrementando su tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante tiende a ser mesoporoso o macroporoso. Figura 1.

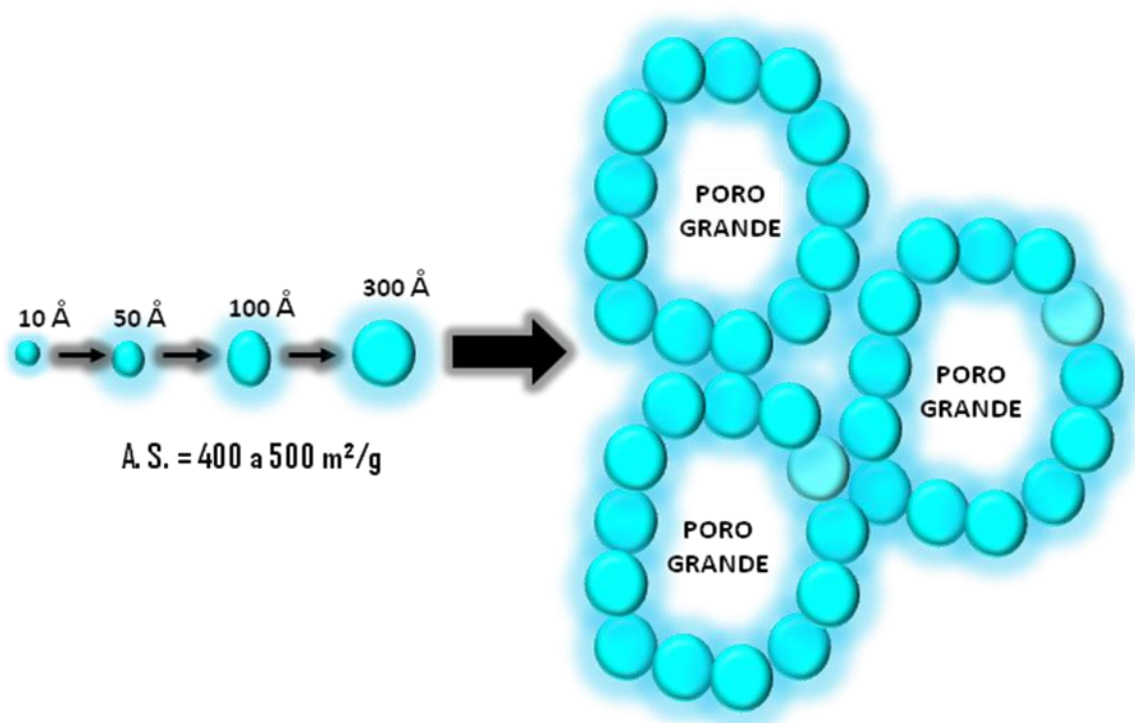


Figura 1. Condiciones básicas en el proceso sol-gel.

Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, fue observado para cuando se incrementa el valor de pH. La disminución del área específica superficial ocurre a un pH de aproximadamente 8.5, así mismo se ha observado que los mesoporos (de 2 a 5 nm) y los macroporos ($x > 50$ nm.) aumentan a expensas de los microporos ($x < 2.0$ nm.), cuando se tiene un incremento en el valor de pH [58]. En general, el volumen de poro de los mesoporos y macroporos son mayores que los microporos por aproximadamente un orden de magnitud.

Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 el tamaño de las partículas en el sol se encuentran entre 2.5 a 20 nm., por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tienen una distribución de tamaño de poro no-uniforme. Figura 2.

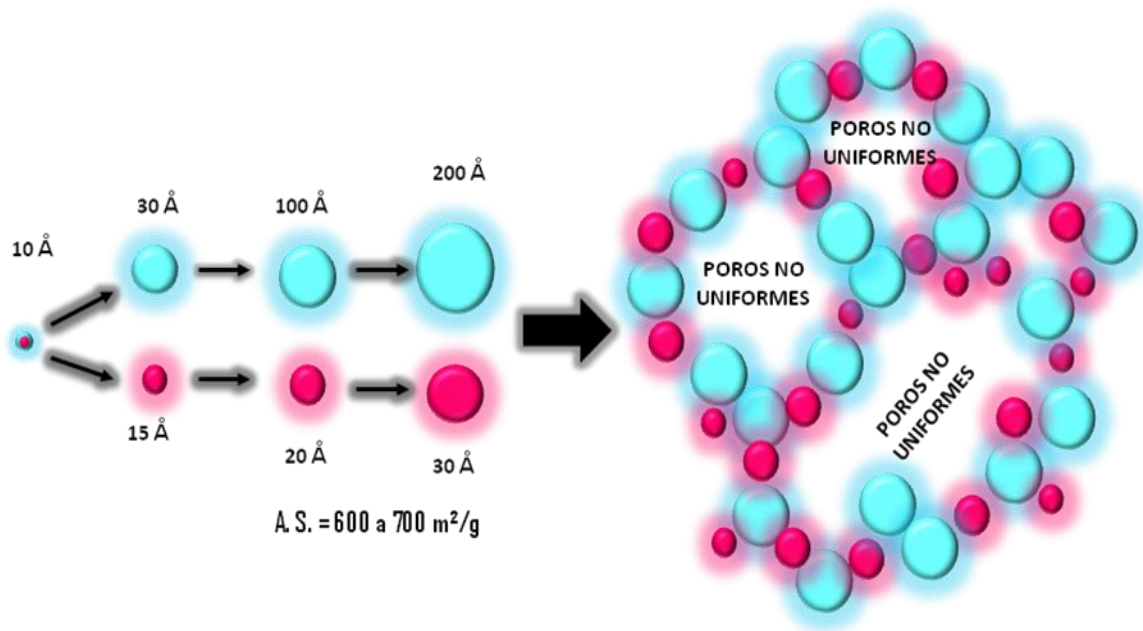


Figura 2. Condiciones neutras en el proceso sol-gel.

Bajo condiciones ácidas (figura 3), las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm., lo que le da a los materiales la propiedad de ser altamente poroso. Figura 4. Bajo condiciones altamente ácidas existe un predominio de microporos ($x < 2$ nm) y la adsorción de nitrógeno se describe mejor utilizando la ecuación de Langmuir en lugar de la ecuación de BET [59].

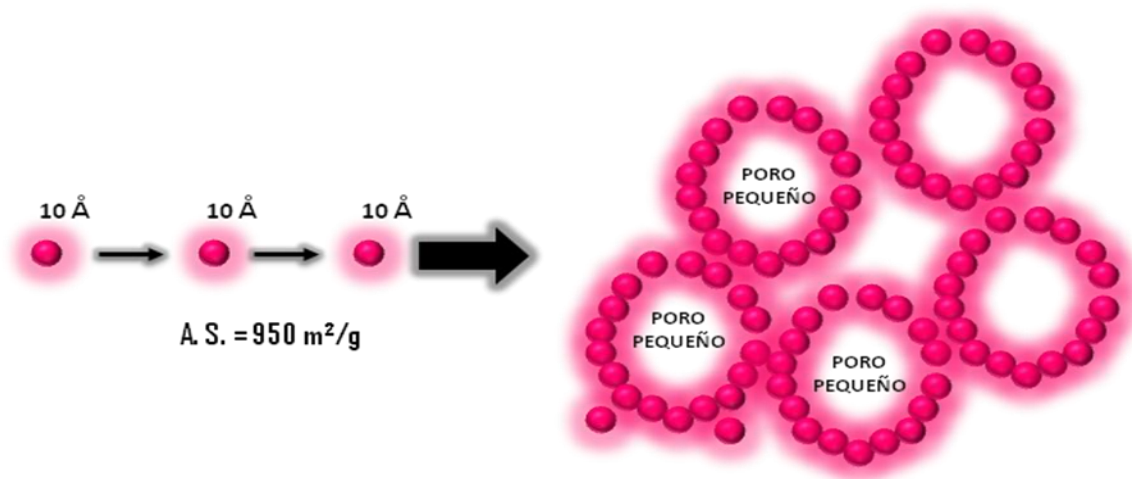


Figura 3. Condiciones ácidas en el proceso sol-gel.

2.4 Óxido de titanio (TiO_2).

De acuerdo a su morfología física, el dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: brookita, anatasa y rutilo, estas formas cristalinas se encuentran en la naturaleza. La brookita y la anatasa son formas monotropicas que se transforman en rutilo a alta temperaturas. Las tres estructuras cristalinas son birrefringentes, además de que presentan alto índice de refracción y valores de la constante dieléctrica grandes. Las estructuras de la anatasa y del rutilo son **octaédricas**, mientras que la brookita es **ortorrómbica**.

El TiO_2 puede estar presente en forma amorfa, dependiendo del método de síntesis que se lleve a cabo, ya sea por sol-gel o por los métodos tradicionales. Esta forma amorfa principalmente se da a temperatura ambiente.

Las formas naturales cristalinas del óxido de titanio se muestran en la figura 4.

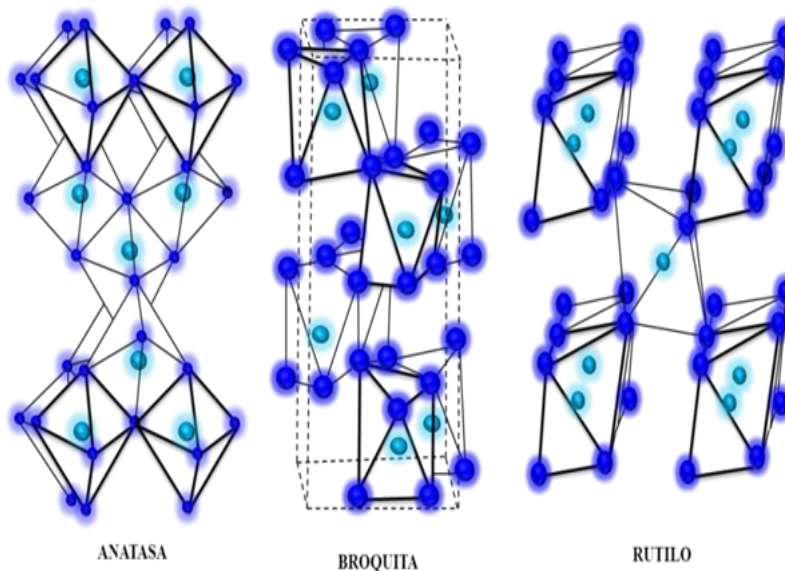
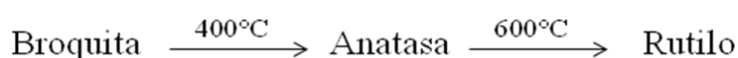


Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO_2

La anatasa ha sido utilizada en un gran número de procesos de degradación de sustancias altamente contaminantes (líquidos y gaseosos) arrojando óptimos resultados. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400°C y

1000°C [60], ésta depende de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas [61-64], desviaciones de la estequiometría, área superficial [60], tamaño de partícula [62], entre otros factores.

De las tres fases polimórficas del óxido de titanio (rutilo, broquita y anatasa), la anatasa es la fase más activa entre un intervalo de temperatura de 400°C y 600°C, disminuyendo su actividad fisicoquímica por encima de los 600°C. Mientras que el rutilo es la fase más estable, la anatasa y broquita son metaestables con respecto a la temperatura, de acuerdo al esquema 4.



Esquema 4. Transición de las fases cristalinas del TiO₂ en función de la temperatura.

TABLA 1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL TiO₂

Nombre IUPAC	Óxido de Titanio
Nombre común	Dióxido de Titanio
Fórmula Molecular	TiO ₂
Masa molar	79.866 g/mol
Aspecto físico	Polvo blanco
Densidad y estado físico	4.23 g/cm ³ ; sólido
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad en etanol	Insoluble
Solución amoniacal	Soluble
Punto de fusión	1830°C (2103 K)
Punto de ebullición	2972°C (3245 K)

2.5 TiO₂ como soporte.

Un gran número de catalizadores soportados y no soportados, presentan interés en el campo de la catálisis heterogénea. Los catalizadores más usados son Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, MgO, zeolita, carbón activado entre otros. Los catalizadores, compuestos por TiO₂ se empezaron a aplicar en la década de los setenta, en el control de contaminación ambiental y en la reducción catalítica selectiva (SCR) [65, 66].

El óxido de titanio en general se usaba muy poco como soporte de catalizadores metálicos, debido a su pequeña área específica, sin embargo, se encontró que puede alcanzar áreas mayores por hidratación y un buen tratamiento térmico adecuado.

La principal función del soporte es de naturaleza física y la dispersión efectiva depende de cualquier grado de interacción metal-soporte, sin embargo, en vista de la asociación cercana de esas fases, se ha demostrado [67] que en ciertos casos la actividad catalítica y la energía de activación asociados con metales soportados podrían ser en verdad influenciados por el sustrato. Se ha determinado [67] que la forma y el tamaño de las partículas metálicas en esos sistemas indica la existencia de enlaces fuertes. Esos catalizadores con interacciones fuertes metal-soporte (SMSI) siguen en investigación [68]. Ward et al [69] y Tauster et al [70, 71] descubrieron efectos no comunes en una serie de sistemas de metales soportados. Introdujeron el término SMSI para referirse a la interacción fuerte metal-soporte e hicieron las siguientes observaciones:

- a) Una dispersión inicial alta después de una baja temperatura de reducción que da lugar a un pequeño tamaño de cristal, alta adsorción, actividad catalítica relativamente alta y morfología cristalina normal.
- b) Después de una reducción con hidrógeno a alta temperatura (428°C a 828°C), el sistema exhibe una aguda disminución en las propiedades adsorptivas, así como disminución en la actividad catalítica para muchas reacciones de conversión de hidrocarburos y la reducción de algunos de los cationes del soporte.
- c) Después de oxidar al sistema (con O₂ o H₂O) o reducirlo con H₂ a baja temperatura, este vuelve al estado inicial, con la excepción del tamaño del cristal.

Esos estudios de quimisorción demostraron que existe una fuerte interacción entre la superficie del dióxido de titanio y los metales soportados, además de que los sistemas son activados en hidrógeno a temperaturas altas, dando como resultado una reducción de la superficie de TiO₂, originando vacancias (huecos) de oxígeno por la formación de H₂ O y la creación de iones Ti⁺³. Isobe et al. [72, 73], probaron previamente el efecto del tratamiento térmico y la activación mecánica sobre la estructura de los hidrogeles del titanio. López et al. [74], concluyeron

también que los cambios en la forma en que se encuentra el enlace químico entre Ti^{4+} y OH^- influye significativamente en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas del metal.

2.6 Importancia de TiO_2 como catalizador.

Por su importancia como catalizador en diferentes procesos, existe un interés particular en estudiar la adsorción de moléculas o átomos en algunos óxidos metálicos. El óxido de titanio, se ha estudiado la adsorción de algunas moléculas y átomos sobre la superficie (110) de este óxido; tal es el caso de la adsorción H_2 [75, 76], H_2O [77, 78], CO [79, 81], NH_3 [82], Nb [83], Cr [83], K [84], Na [85], CO_2 [79], Pt [86], CH_3OH , HCOOH y SO_2 [87, 88].

Así también se reportan trabajos en donde el TiO_2 se aplica como fotocatalizador [89], soporte en catálisis [90], electrodo en electroquímica [91], en electrónica no solo se usa como capacitor [92], sino también como sensor de humedad y gas [93, 94] y en celdas solares fotocatalíticas [94].

2.7 Óxido Cúprico (CuO).

El óxido de cobre II es el contenido principal del mineral Tenorita, fue nombrada por el botánico italiano Michele Tenore (1780-1861), su nombre deviene en honor al apellido del descubridor. Según la IUPAC la fórmula simple es CuO . Se produce en la intemperie o en zonas oxidadas relacionadas con los yacimientos primarios más profundos de sulfuro de cobre, es decir con la crisocola y los carbonatos de cobre, azurita y malaquita. El color gris-negro opaco de la tenorita contrasta fuertemente con el vetado azul de la crisocola.

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico es el óxido con mayor número de oxidación conocido como tenorita. Es un sólido negro con una estructura iónica que funde por encima de $1\,200^\circ\text{C}$ con una cierta pérdida de oxígeno. Es un óxido básico y se disuelve en ácidos minerales (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) para formar las correspondientes sales de cobre (II). El CuO pertenece al sistema monoclinico, con un grupo cristalográfico de $2m$ o C_{2h} . El grupo espacial de su celda unidad es $C2/c$, y sus parámetros de red son $a = 4.6837$ (5), $b = 3.4226$ (5), $c = 5.1288$ (6), $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$ (1), $\gamma = 90^\circ$. El átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana, como se observa en la figura 5.

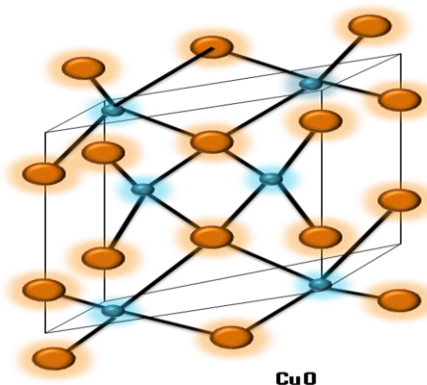


Figura 5. Celda unitaria del CuO.

El CuO es un irritante y puede causar daño al sistema endocrino y sistema nervioso central. El contacto con los ojos puede causar irritación e importantes daños en la córnea, pudiendo causar conjuntivitis. En contacto con la piel causa irritación y decoloración. La ingestión del polvo puede resultar en un sabor metálico, náuseas, vómitos y dolor de estómago. En casos más severos, puede haber sangre en las heces o vómito negro o de color arcilla, ictericia y agrandamiento del hígado. La inhalación puede causar daño a los pulmones y el diafragma. La inhalación de vapores durante la fusión de polvo de óxido cúprico puede conducir a una enfermedad llamada la fiebre de humo metálico y puede causar síntomas de tipo gripal. Así también puede causar una acumulación tóxica de cobre en un pequeño subconjunto de la población con enfermedad de Wilson.

El cobre es un oligoelemento esencial para la función normal de muchos tejidos, incluyendo el sistema nervioso, el sistema inmunitario, el corazón, la piel y para la formación de capilares. El CuO se utiliza en suplementos vitamínicos como una fuente segura de cobre y tratamientos sin receta médica. También es usado en productos de consumo como fundas de almohada y calcetines debido a sus propiedades cosméticas y antimicrobianas [95-97].

El riesgo de sensibilidad dérmica frente al cobre es considerado sumamente pequeño. El óxido cúprico puede ser usado para eliminar en forma segura materiales peligrosos tales como cianuro, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y dioxinas, a través de oxidación. Algunas propiedades físicas del CuO se muestran en la tabla 1.

Tabla 2. Propiedades físicas del CuO

Nombre IUPAC	Óxido de cobre
Nombre común	Oxido cúprico
Fórmula Molecular	CuO
Masa molar	79.545 g/mol
Aspecto físico	Polvo negro
Densidad y estado físico	6.31 g/cm ³ ; sólido
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad en etanol	Insoluble
Solución amoniacal	Soluble
Punto de fusión	1 201°C (1 474 K)
Punto de ebullición	2 000°C (2 273 K)

2.8 Óxido de manganeso IV.

El óxido de manganeso (IV) o dióxido de manganeso (MnO₂), es un óxido covalente del manganeso. Conocido como pirolusita, es el óxido más importante del manganeso, pero no el más estable, figura 7. En realidad el manganeso puede presentar varios número de oxidación, por ello puede formar una gran cantidad de compuestos con el oxígeno; es decir, puede formar los siguientes óxidos: MnO (óxido de manganeso II), Mn₂O₃ (óxido de manganeso III), MnO₂ (óxido de manganeso IV), MnO₃ (óxido de manganeso VI), Mn₂O₇ (óxido de manganeso VII). El MnO₂ presenta una estructura cristalina semejante a la del rutilo del TiO₂, figura 6.

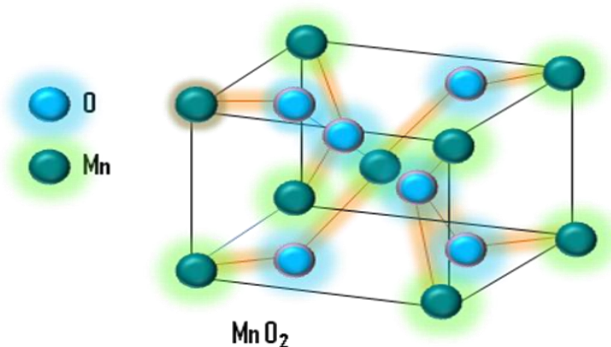


Figura 6. Estructura cristalina del MnO₂

Cada uno de los óxidos de manganeso tienen propiedades distintas, por ejemplo el MnO es un compuesto cuya estructura molecular es idéntica a la del cloruro de sodio (NaCl), mientras que el Mn_2O_3 negro tiene dos estructuras: alfa que corresponde a un sesquióxido C y gama está relacionada con la estructura de Mn_3O_4 . El Mn_2O_7 es el anhidro del ácido permangánico y forma un aceite o cristales de color verde. Los óxidos MnO , Mn_3O_4 y Mn_2O_3 , son muy parecidos a los análogos de hierro. El dióxido de manganeso (MnO_2) se utiliza como fuente de manganeso y de todos sus compuestos, se utiliza también como oxidante en baterías alcalinas, en decoración de vidrio, pintura en porcelana, en electrotécnicas, pigmentos, en pinturas, barnices, textiles, y es un importante catalizador en la industria química. El MnO es ampliamente utilizado en la preparación de baterías en seco, como catalizador y en medicina. Algunos óxidos de manganeso son también utilizados en la obtención de cloro y yodo. Una característica que comparten todos los óxidos de manganeso y los oxihidróxidos de manganeso, es que al calentarlos en aire a unos 1000°C , es que forman Mn_3O_4 , que se observa como un sólido púrpura [95-97].

2.9 Nanomateriales.

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomateriales engloba aquellos materiales en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante de estos materiales es la de desarrollar propiedades dependientes del tamaño cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico [98]. Figura 7.

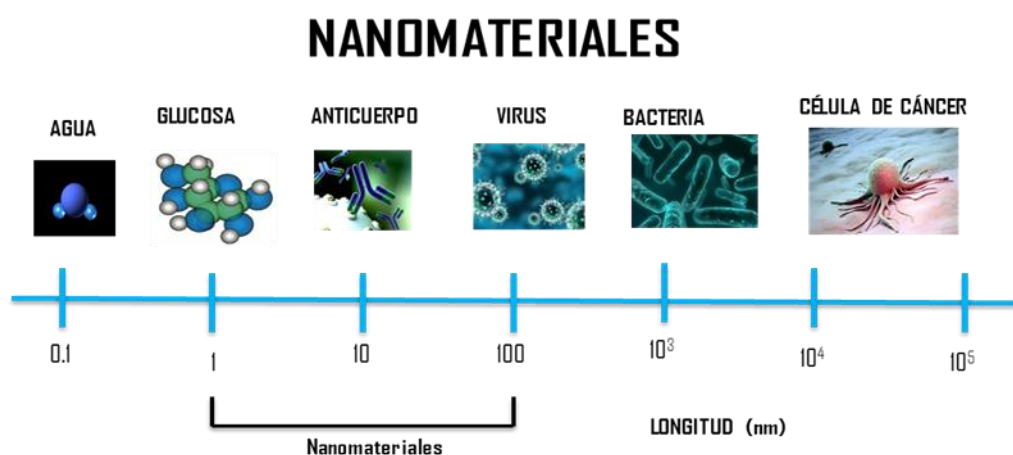


Figura 7. Comparación en escala nanométrica de nanomateriales y micras.

La tendencia actual en la investigación de nanomateriales va dirigida hacia la preparación de materiales nanoestructurados que permitan el desarrollo de materiales y dispositivos con funcionalidades y características determinadas según las aplicaciones requeridas [99].

Investigaciones en el campo de los nanomateriales ponen de manifiesto las potenciales aplicaciones de estos materiales en diversos sectores tanto de la sociedad como de la industria. Pudiendo incorporar a nivel molecular moléculas simples, polímeros, enzimas y muchas otras partículas inorgánicas, silicas y titanio para generar materiales híbridos que pueden ser procesados en materiales monolíticos de alta funcionalidad, permitiendo la formación de nanomateriales que incluyen: nanopartículas, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanofibras, fullerenos, nanotubos de carbono, nanohilos, electrónica molecular, puntos cuánticos y láminas delgadas [99]. En otras áreas de estudio el uso de nanomateriales permite la aplicación de coloides en productos como fragancias, materiales vítreos, implementación de películas elaboradas a partir de materiales inorgánicos los cuales pueden ser sintetizados en la industria farmacéutica [100].

En áreas como medicina estas metodologías ofrecen ventajas a nivel celular, aplicables a el tratamiento de diversas enfermedades como en el caso de los medicamentos quimioterapéuticos, ya que en estas terapias los fármacos elaborados con nanopartículas se podrían dirigir directamente a células cancerosas en desarrollo. Lo cual brindaría mayores beneficios al paciente y en menor tiempo. Eliminando los obstáculos que generan las terapias contra el cáncer ya que en la mayoría la disponibilidad y solubilidad del fármaco es limitada con respecto a sistemas biocompatibles de liberación de medicamentos [101].

Para medicamentos en general el uso de nanomateriales brinda la facilidad de que se encapsule el fármaco en matrices lo cual facilita el paso del medicamento a través del estomago para ser liberado en el torrente sanguíneo de una manera más eficaz y controlada con respecto a otras vías de administración como es el caso de la vía oral. Para fármacos cuya administración es vía tópica se genera una mayor absorción de fármaco debido a que el tamaño de partícula es menor facilitado que penetre las barreras de la piel de manera más eficiente. Todo esto se conjunta reduciendo el uso de técnicas quirúrgicas y por tanto los gastos generados durante el seguimiento farmacoterapéutico.

En cuanto a las propiedades físicas de los nanomateriales se tiene la ventaja permitir controlar o modificar los tamaños de partícula, tamaño de poro, modificación de solubilidades, mejoras ópticas, magnéticas, eléctricas, mecánicas y térmicas brindando la opción de generar síntesis de materiales no convencionales con características únicas que son muy útiles para aplicaciones tal como catálisis, adsorción y separación [102].

Por tal motivo la técnica de sol-gel ha sido propuesta como una alternativa para validar la producción y síntesis de biomateriales para usos en medicina generando mejores controles de calidad [102].

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La liberación de efluentes coloreados de las industrias representa un serio problema ambiental y una preocupación para la salud pública. En particular, las descargas de efluentes coloreados al medio ambiente es indeseable no solo debido a su color, sino también porque algunos colorantes de estas aguas residuales y sus productos desgastadores son tóxicos o mutagénicos para la vida. Sin tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado denominado Blue 19, utilizado en textiles como la mezclilla, es cercana a los 46 años. La mayor parte del color que pasa del proceso a estos efluentes y más tarde al medio se origina en el proceso de lavado (o desgaste) y blanqueado de fibras naturales como el algodón, y también de las etapas de secado y terminado de las prendas en las lavanderías de las maquiladoras. La composición química de los efluentes textiles cambia rápidamente como resultado de las diferentes preferencias de los consumidores y de la moda, lo cual hace más difícil el trabajo de remoción de contaminantes. La remoción del color, sobre todo en los efluentes textiles, ha sido un gran desafío durante las décadas pasadas, y hasta ahora no hay ningún tratamiento económicamente atractivo que permita remover de un modo efectivo los tintes. En años pasados se hicieron notables avances en el empleo de aplicaciones biotecnológicas en los efluentes textiles no solo para remover el color, sino también para la completa eliminación del colorante. Entre ellos se hallan el mejoramiento de los tratamientos mediante filtración, oxidación química y técnicas especializadas de floculación, así como pretratamientos que incluyen digestión anaeróbica, biorreactores de película fija, reactivos de oxidación Fenton, electrólisis o flotación por espuma. Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación, pero todas ellas tienen limitaciones, por lo que requieren una investigación más a fondo y una mayor validación.

4. JUSTIFICACIÓN.

De la problemática que presentan la contaminación a nivel industrial y para disminuir el efecto de sustancias altamente contaminantes, se han desarrollado nuevas tecnologías de oxidación avanzada como la oxidación fotocatalítica, la cual consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta y fotocatalizadores. En el presente trabajo se pretende realizar la caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores de TiO_2 y de TiO_2 dopados con iones de cobre (Cu^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) a 600°C por métodos espectroscópicos.

5. HIPÓTESIS.

El tamaño de partícula del nanocatalizador CuMn/TiO_2 -5-6 se incrementa con las impurezas de Cu^{2+} y Mn^{2+} .

6 OBJETIVOS.

6.1 Objetivo General.

Sintetizar nanocatalizadores de óxido de titanio (TiO_2) y óxido de titanio dopado Cu^{2+} y Mn^{2+} con un pH igual a 5 a 600°C , por sol-gel.

6.2 Objetivos Particulares.

1. Obtener nanocatalizadores de TiO_2 -600 (referencia) y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 a partir del proceso sol-gel.
2. Caracterizar los nanocatalizadores por métodos técnicas de ultravioleta visible (UV-VIS), infrarrojo (IR) y difracción de rayos x (DRX).
3. Identificar los grupos funcionales presentes en los nanomateriales obtenidos
4. Identificar la fase cristalina que presenta el TiO_2 al doparlo con iones de Cu^{2+} y Mn^{2+} .
5. Determinar el tamaño de partícula de los nanocatalizadores obtenidos por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).
6. Estudiar el efecto que presenta el valor del pH en los estudios realizados de caracterización física que se proponen.

7. PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Desarrollo experimental.

Se realizaron dos síntesis por separado de nanocatalizadores: el nanocatalizador de TiO_2 (referencia) y el nanocatalizador de TiO_2 dopado con iones de Cu (II) partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reactivo, $\geq 90\%$ Sigma-Aldrich) e iones de Mn (II) partir de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reactivo, $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich), por el método sol-gel a 70°C , en un sistema de reflujo y agitación constante (figura 8). Posteriormente, los nanocatalizadores obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C . La condición de síntesis para ambos nanocatalizadores fueron las mismas en forma separada, manteniendo constante la temperatura de reflujo, volumen de agua desionizada, volumen del alcohol butílico, del alcoxido n-butóxido de titanio IV, pH y agitación del sistema.



Figura 8. Esquema de síntesis del nanocatalizador CuMn/TiO_2 -1:1.5-600.

7.2 Síntesis del nanocatalizador de TiO_2 -600.

Se prepara una solución homogénea que consta de 150 mL ($\delta = 0.81 \text{ g/mL}$) de butanol reactivo ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ al 99.8%, Sigma-Aldrich), 36 mL ($\delta = 1.0 \text{ g/mL}$) de agua desionizada y 7 mL de ácido clorhídrico (HCl reactivo ACS, > 99.5 , Sigma-Aldrich). Ésta se vierte a un reactor de tres vías previamente colocado en una manta de

calentamiento integrada un sistema de agitación. Se agita la solución con un movimiento constante y se incrementa la temperatura de reflujo de ambiente (25°C) a 70°C. Posteriormente, se agregan 21 mL ($\delta = 1.008$ g/mL) de n-butóxido de titanio [Ti(but)₄, 97% Sigma-Aldrich] por 4 horas hasta la formación del nanocatalizador en forma de gel. Ésta se sumerge en un recipiente que tiene agua con hielo a 10°C por 30 min. La eliminación del solvente se realiza con la ayuda de un rotavapor (marca ESELVE) a presión reducida. Posteriormente, el nanocatalizador de TiO₂ se calcina a 600°C por 24 h, obteniéndose el nanocatalizador TiO₂-600, el cual se etiqueta como TiO₂-5-600.

7.3 Síntesis del nanocatalizadores de CuMn/TiO₂-1-1-5-600.

El procedimiento de síntesis del nanocatalizador de CuMn/TiO₂-1-1-5-600 es de forma similar a la que se realizó con los nanocatalizadores TiO₂-600. Solo que en la solución inicial se agregan 1 g de cloruro de cobre dihidratado (CuCl₂ · 2H₂O, ACS reactivo, ≥ 90% Sigma-Aldrich) y 1 g cloruro de manganeso tetrahidratado (MnCl₂ · 4H₂O, ACS reactivo, ≥ 98% Sigma-Aldrich). Posteriormente se realizó el mecanismo de la síntesis del nanocatalizador de TiO₂-600 descrito anteriormente. El nanocatalizador se etiqueta como CuMn/TiO₂-1-1-5-600.

El esquema 5, representa la síntesis de los nanocatalizadores de TiO₂-600 y CuMn/TiO₂-1-1-5-600



Esquema 5. Diagrama de flujo de la síntesis de los nanocatalizadores

8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Se utilizaron las siguientes técnicas para la caracterización de los nanocatalizadores de TiO_2 -600 y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600.

8.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

La espectroscopia de IR identifica principalmente los diferentes modos de vibración de alargamiento y flexión correspondientes a los grupos funcionales presentes en los nanoreservorios TiO_2 -600 y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600. Se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier marca Digilab Scimitar Series FTS 3000 MX. Se elaboraron pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante, utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm^{-1} . Figura 9.



Figura 9. Espectrofotómetro de FTIR

8.2 Difracción de Rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X permite determinar la cristalinidad del sólido o las posibles fases cristalinas que lo componen. Así también puede dar información sobre el tamaño de las fases cristalinas presentes en los nanoreservorios obtenidos. Figura 10.



Figura 10. Espectrofotómetro de DRX.

8.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Esta técnica, produce imágenes por la detección de electrones que son transmitidos a través de una muestra. Permite determinar el tamaño promedio de las partículas y la textura superficial de los nanocatalizadores. Figura 11.



Figura 11. Equipo de Microscopio Electrónico de Transmisión.

9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

9.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

En la figura 12, se muestran los espectros de IR de los nanocatalizadores TiO_2 -600 y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600.

El espectro de IR del TiO_2 -600 de la figura 13, presenta dos bandas de absorción en $3\,859.0\text{ cm}^{-1}$ y $3\,737.0\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los modos de vibración $\nu_{\text{O-H}}$ de alargamiento de las especies OH^- terminales y puente respectivamente. [103]. En $3\,362.0\text{ cm}^{-1}$, se encuentra el modo de vibración de alargamiento de tipo $\nu_{\text{O-H}}$, que identifica los grupos hidroxilos (OH^-), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del butanol (R-OH), presentes en los poros del dióxido de titanio formados durante la primera etapa de gelación [104, 105]. Hacia $1\,685.0\text{ cm}^{-1}$ se presenta el modo de vibración de tipo flexión (ν_{OH}), de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nanomaterial TiO_2 -600. Se les asocia principalmente a la humedad del nanomaterial, del solvente y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada [106].

La banda de absorción ubicada en $1\,455\text{ cm}^{-1}$, corresponde al modo de vibración $\nu_{\text{C-H}}$ asimétrico del metilo y metilenos, en $1\,370.0\text{ cm}^{-1}$ se ubica la banda de absorción del modo de vibración simétrico del metilo y asimétrico del metileno, así como la vibración $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ de deformación [107, 109].

Hacia $1\,226.0\text{ cm}^{-1}$ se encuentran los modos de vibración $\nu_{\text{C-H}}$ asimétrico de los metilenos de las especies C-H del metil y metileno $\nu_{\text{C-H}}$ simétrico y tipo flexión de las especies C-H. El modo de vibración de alargamiento en $1\,092\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la banda de vibración de las especies metoxi puente [109] de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), del solvente, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material [107]. Los modos de vibración tipo flexión del Ti-O se ubican en 899 cm^{-1} y 669 cm^{-1} [110, 111].

Los nanocatalizadores de CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 presentan modos de vibración similares de tipo alargamiento, respecto al nanocatalizador de TiO_2 -600: ($\nu_{\text{O-H}}$) y ($\nu_{\text{C-H}}$), como los de flexión: ($\nu_{\text{O-H}}$), (δ_{HOH}), (ν_{COO^-}), ($\nu_{\text{C-H}}$), (δ_{CH_3}), ($\nu_{\text{C-C}}$), ($\nu_{\text{C-O}}$) y ($\nu_{\text{Ti-O}}$) del TiO_2 -600. Las bandas de absorción se desplazan ligeramente a regiones de mayor energía del espectro electromagnético. Posiblemente se deba a las impurezas presentes en la malla del TiO_2 .

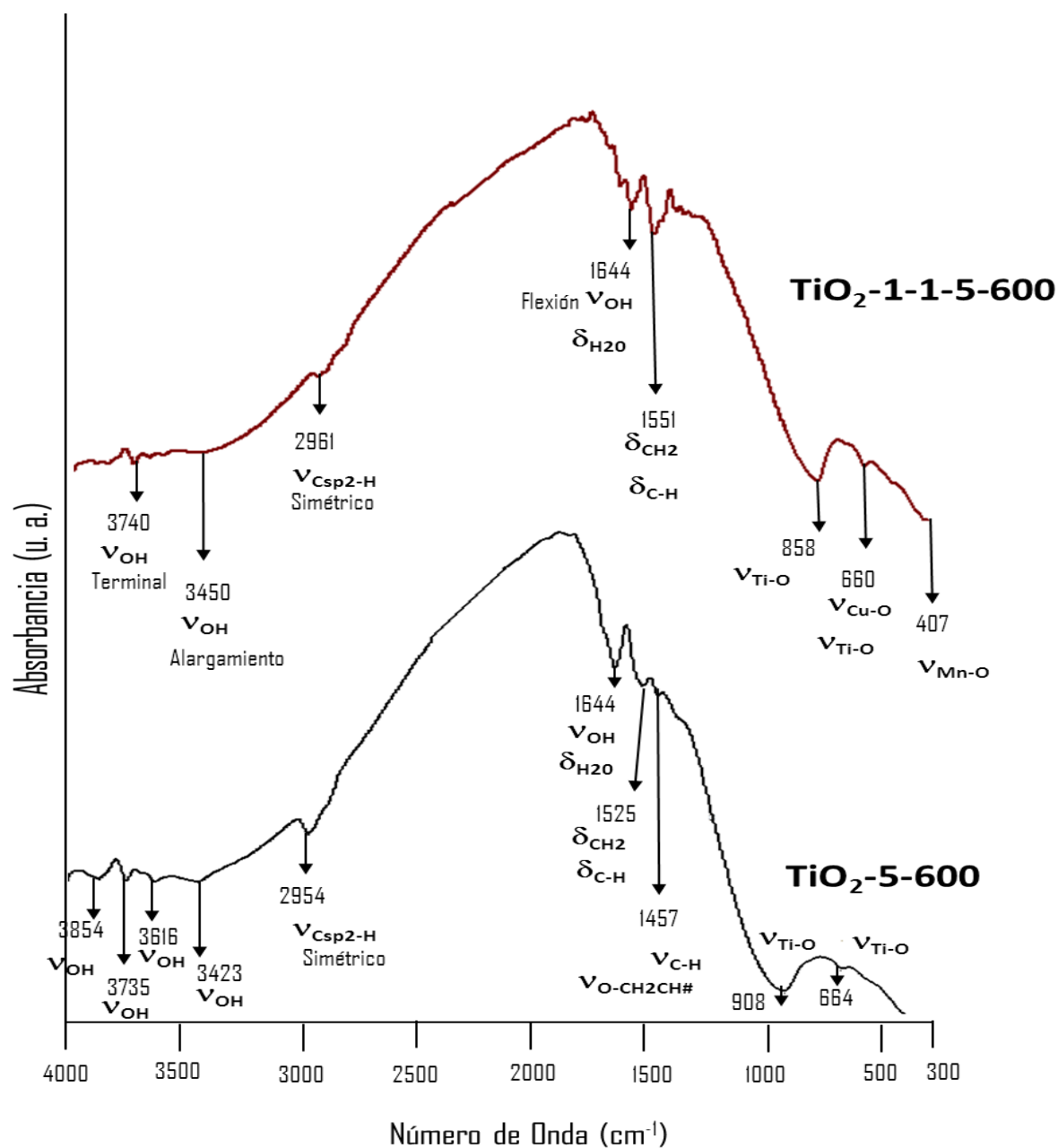


Figura 12. Espectros de IR de los nanocatalizadores TiO₂-600 y CuMn/TiO₂-1-1-5-600.

9.2 Espectroscopia UV-VIS.

La figura número 13, muestran los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO_2 -600 (referencia) y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600.

De la figura 13, se observa que al dopar el TiO_2 -600 con las impurezas de iones Cu^{2+} y Mn^{2+} , el valor de energía de banda prohibida se desplaza hacia regiones de menor energía del espectro UV-VIS. El nanocatalizador TiO_2 -600 presenta una longitud de onda de 423.9 nm, que corresponde al límite de la radiación ultravioleta-visible (color violeta), mientras que el nanocatalizador de TiO_2 dopado con las impurezas de Cu^{2+} y Mn^{2+} a 70°C (CuMn/TiO_2 -1-1-5-600) presenta un valor de longitud de onda de 621.5 nm ubicado en la región visible (color rojo)-infrarrojo y el nanocatalizador dopado con las impurezas de Cu^{2+} y Mn^{2+} a 600°C (CuMn/TiO_2 -1-1-5-600) presenta un valor de longitud de onda de 639.8 nm, la máxima absorción se presenta en la zona limítrofe visible (color rojo)-infrarrojo.

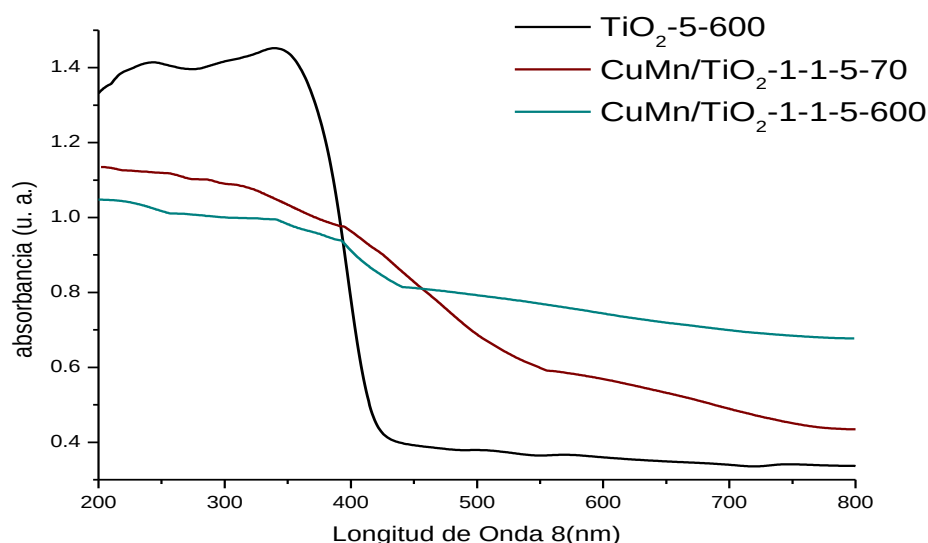


Figura 13. Espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO_2 -600, CuMn/TiO_2 -1-1-5-70 y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600.

De acuerdo al valor de la energía de banda prohibida en eV, de la tabla 2, se establece que la fase cristalina predominante para ambos nanocatalizadores (TiO_2 -600 y CuMn/TiO_2 -1-1-5-600), es rutilo. Como lo indica Jinkai Zhou [112], los

nanocatalizadores obtenidos tienden a presentar la estructura cristalina rutilo (3.2 eV). Este comportamiento es característico de semiconductores de banda directa.

Tabla 4. Datos de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores TiO₂-600 y CuMn/TiO₂-1:1.5-600.

Nanomaterial	λ (nm)	E_g (eV)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	Región espectral
TiO ₂ -600	423.9	2.92	7.1	UV-VIS (violeta)
CuMn/TiO ₂ -1:1.5-70	621.5	1.99	4.8	VIS-IR (rojo)
CuMn/TiO ₂ -1:1.5-600	639.8	1.97	4.7	VIS-IR (rojo)

La excitación electromagnética corresponde a las transiciones que se presentan desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando [113], corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico Pí (π), al estado final de Pí de antienlace (π^*) [114]. Desde el punto de vista de orbitales moleculares, el borde superior de la banda de valencia está compuesto por orbitales atómicos 2p del oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace, mientras que la parte más baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente por orbitales atómicos 4p del Ti.

9.3 Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 14 se presentan los Difractogramas de Rayos X de los nanocatalizadores TiO₂-6 y CuMn/TiO₂-1-1-5-600. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaquetó en polvo en un contenedor de muestras de vidrio. La intensidad de la radiación se determinó por escaneo en pasos, en el intervalo de 2θ entre 10° y 80°. En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión por los átomos neutros de “International Tables for X-Ray Crystallography” [115].

Se observa la presencia de la fase rutilo en ambos nanocatalizadores (TiO₂-6 y CuMn/TiO₂-1-1-5-6). La distancia (en 2θ) de los picos de difracción más representativos, que caracterizan a la fase rutilo de acuerdo a “International Tables for X-Ray Crystallography”, son: 27.4, 36.1, 39.2, 42.2, 47.2, 55.0 y 67.1. Las reflexiones de estos picos son: 110, 101, 200, 111, 210, 211 y 220, respectivamente.

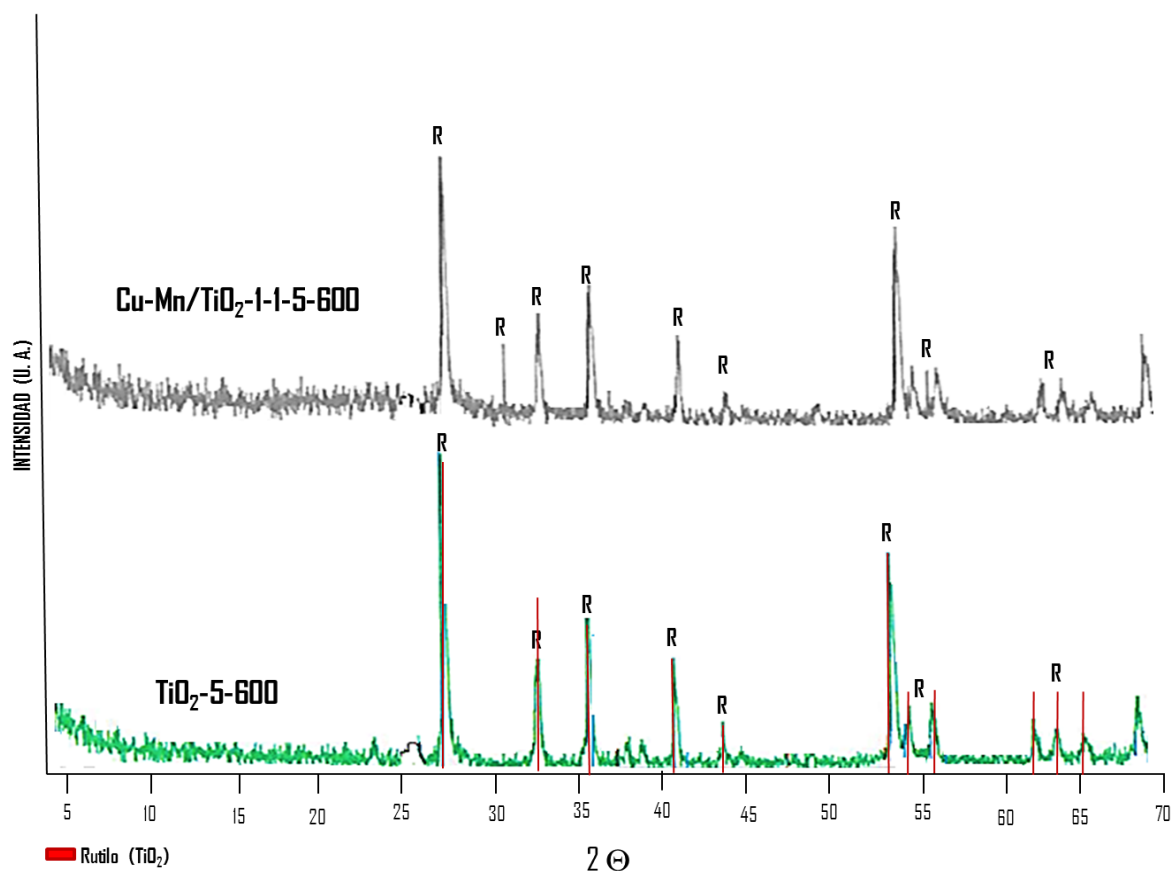


Figura 14. Difractograma de los nanocatalizadores TiO₂-6 y CuMn/TiO₂-1-1-5-6.

En la evolución de las fases cristalográficas que presenta el TiO₂, no se observa la influencia de la concentración de las impurezas adicionadas a la matriz del óxido de titanio, solo se establece que la fase cristalina (rutilo) obtenida es función de la temperatura, como se presenta en el esquema 6.

Broquita (25°C - 30°C < t < 400°C)
Anatasa (400°C < t < 600°C)
Rutilo (600°C < t < 950°C).

Esquema 6. Efecto de la temperatura en °C en la estabilidad de las fases cristalinas del TiO₂.

9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio textural de los nanomateriales $\text{CuMn/TiO}_2\text{-1:1.5-70}$ y $\text{CuMn/TiO}_2\text{-1:1.5-600}$ se desarrolló con la técnica de Micrografía Electrónica de Transmisión (TEM), las micrografías de los nanocatalizadores obtenidos se muestran en las figuras número 16 y 17 respectivamente.

La micrografía del nanomaterial $\text{CuMn/TiO}_2\text{-1-1-5-70}$ presentan partículas aglomeradas cristalinas con una estructura tipo semiesférica, presentando un diámetro promedio de partícula de aproximadamente de 10 nm. Figura 16.

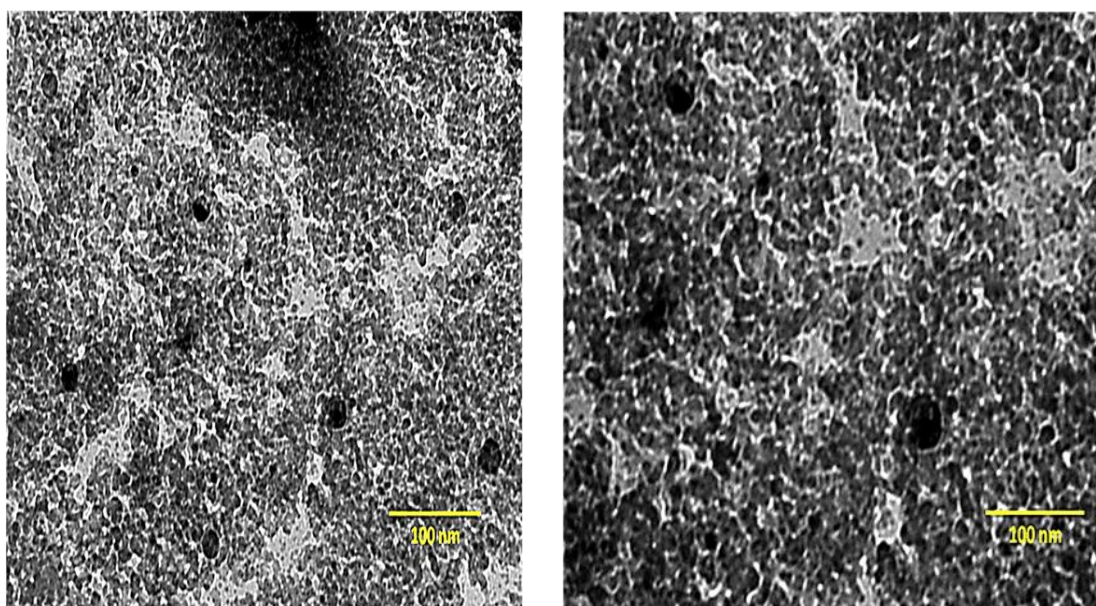


Figura 16. Micrografía de los nanocatalizadores $\text{CuMn/TiO}_2\text{-1-1-5-70}$.

Al incrementar la temperatura de calcinación de 70°C a 600°C , el nanocatalizador $\text{CuMn/TiO}_2\text{-1-1-5-600}$ presenta una textura totalmente cristalina tipo elíptico. El diámetro promedio de partícula para este nanocatalizador es del orden de 120 nm. El incremento en el tamaño de partícula posiblemente se puede deber a dos factores: la presencia de los iones Cu^{2+} y Mn^{2+} en la malla del TiO_2 y al incremento de la temperatura (de 70°C a 600°C).

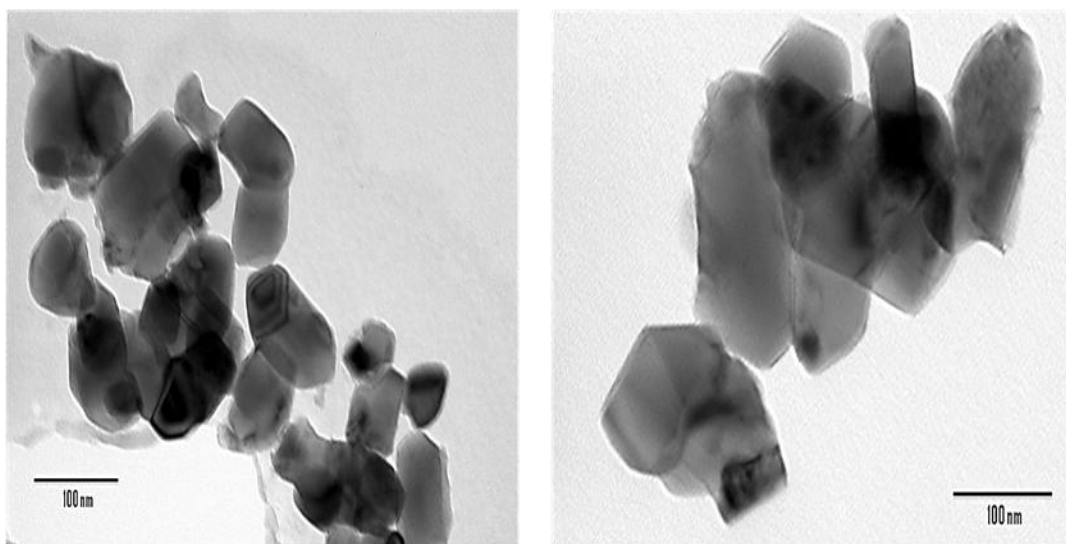


Figura 17. Micrografia de los nanocatalizadores CuMn/TiO₂-1:1.5-600.

10. CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron nanocatalizadores de TiO_2 -600 dopados con Cu(II) y Mn(II) por la técnica de síntesis fina.
2. Se identificaron los modos de vibración del TiO_2 -600 correspondientes a los grupos funcionales de las especies Ti-O en la región de baja energía, en 899 cm^{-1} y 669 cm^{-1} .
3. El espectro de UV-VIS del nanocatalizador CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 se desplaza hacia la región de menor energía del espectro electromagnético respecto al nanocatalizador de TiO_2 -600 sin dopar.
4. La energía de banda prohibida del nanocatalizador CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 disminuye a la mitad ($E_g = 1.97\text{ eV}$) respecto al valor de la energía de banda prohibida del nanocatalizador TiO_2 -600 ($E_g = 2.92\text{ eV}$).
5. La presencia de impurezas (Cu^{2+} y Mn^{2+}) en la malla del nanocatalizador TiO_2 -600, no modifica la fase cristalina rutilo del TiO_2 .
6. Se incrementa el tamaño de partícula de los nanocatalizadores de CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 a 120 nm respecto al tamaño promedio de partícula de los nanocatalizadores CuMn/TiO_2 -1-1-5-70 de 10 nm .
7. Se observan cristales bien definidos tipo prisma hexagonal para los nanocatalizadores CuMn/TiO_2 -1-1-5-600 y cristales no tan definidos para el nanocatalizador CuMn/TiO_2 -1-1-5-70

11. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO.

1. Realizar más estudios de caracterización física de los nanocatalizadores obtenidos para refutar los resultados de los análisis realizados, como microscopia de energía dispersiva (EDS), Espectroscopia Raman, TPO (temperatura programada de oxidación) y TPR (temperatura programada de reducción), infrarrojo de adsorción de piridina, entre otros.
2. Demostrar la actividad catalítica de los nanocatalizadores obtenidos en la degradación de colorantes del tipo azoico.

12. BIBLIOGRAFÍA.

1. T. López, I. García-Cruz and R. Gómez, J. Catal., **127**, 75 (1991).
2. T. López, P. Bosch, M. Asomoza and R. Gómez, J. Catal., **133**, 247 (1992).
3. T. López, A. Romero and R. Gómez, J. Non. Cryst. Solids, **127**, 105 (1991).
4. T. López, M. Villa and R. Gómez, J. Phys Chem., **95**, 1690 (1991).
5. M. I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, Langmuir, **17**, 768 (2001).
6. B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Bell and E. Iglesias, J. Phys. Chem. B, **104**, 1516 (2000).
7. P. Tomas, E. Werner, van Zyl and V. Henk, Chem. Mater., **13**, 284 (2001).
8. C. K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H.-W. Jen and G. W. Graham, J. Phys Chem. B, **103**, 3634 (1999).
9. M. Dominique and D. Daniel, J. Phys. Chem. B, **101**, 4428 (1997).
10. K. Kaupo, R. Mico, U. Teet, A. Jaan, F. Katarina, S. Timo, L. Markku and H. Anders, Thin Solid Films, **410**, 54 (2002).
11. K. J. Chao, H. C. Wu, L. J. Leu, J. of Catal., **57**, No. 2 (1995).
12. S. Matsuda and A. Kato, Appl. Catal., **8**, 149 (1983).
13. S. J. Tauster, S. C. Fung and R. L. Garten, J. Am. Chem. Soc., **100**, (1), 170 (1978).
14. Rodolfo Zanella, Mundo Nano, **5**, 1, (2012).
www.mundonano.unam.mx
15. Alivisatos, A. P. (1996). "Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots". Science, 271, 933-937.80

16. Banin, U., Cao, Y. W., Katz, D., y Millo, O. (1999). "Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots". *Nature*, 400, 542-544.
17. Boldyrev, V. V. (2006). "Mechanochemistry and mechanical activation of solids". *Russian Chemical Reviews*, 75, 177-189.
18. Bond, G. C., Louis, C., y Thompson, D. T. (2006). *Catalysis by gold*, 1a ed. Londres: Imperial College Press.
19. Collier, C. P., Saykally, R. J., Shiang, J. J., Henrichs, S. E., y Heath, J. P. (1997). "Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition". *Science*, 277, 1978-1981.
20. M. A. Flores González, M. Villanueva, G. Núñez Esquer, O. Tillement, Caracterización estructural y propiedades ópticas de óxidos nanoestructurados sintetizados por el método polyol, Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, pp. 395-400 (2006).
21. S. Bilger, E. Syskakis, A. Naomidis, and H. Nickel, *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 75, 964-70, (1992).
22. Jung, G., y otros., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Israel pp. 1800– 1801 (2004).
23. Daniel, M.-C., y Astruc, D. (2004). "Gold nanopartilces: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology". *Chemical Reviews*, 104, 293-346.
24. De-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.
25. Dyson, P. J., y Mingos, D. M. P. (1999). *Gold: Progress in chemistry, biochemistry and technology*. Wiley, Chichester.
26. Ershov, G. G. (1997). *Russian Chemical Reviews*, 66, 93-106.

27. Faraday, M. (1957). "Experimental relations of gold (and other Metals) to light". *Philosophical Transactions of the Royal Society. Londres*, 147, 145.
28. Fernández, A., Caballero, A., González-Elípe, A. R., Herrmann, J.-H., Dexpert, H., & Villain, F. (1995). "In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of gold on colloidal titania". *Journal of Physical Chemistry*, 99, 3303-3309.
29. Grieve, K., Mulvaney, P., y Grieser, F. (2000). "Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots". *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 168-172.
30. Grunwaldt, J.-D., y Baiker, A. (1999). "Preparation of supported gold catalysts for low temperature CO oxidation via "Size Controlled" gold colloids". *Journal of Catalysis*, 181, 223.
31. Imamura, K., Inagaki, M., y S. Naka. (1984). "Mechanochemical synthesis of hercynite". *Journal of Materials Science*, 19, 1397.
32. Kim, Y.-G., Oh, S. k., y Crooks, R. M. (2004). *Chemistry of Materials*, 16, 167-172.
33. Li, D., McCann, J. T., Gratt, M., y Xia, Y. (2004). "Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania". *Chemical Physics Letters*, 394, 387-391.
34. Lu, A. H., Salabas, E. L., y Schuth, F. (2007). "Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications". *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
35. Martra, G., Prati, L., Manfredotti, C., Biella, S., Rossi, M., y Coluccia, S. (2003). "Nanometersized gold particles supported on SiO₂ by deposition of gold sols from Au(PPh₃)₃Cl". *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 5433.
36. Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., y Mattoussi, H. (2005). "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing". *Nature Materials*, 4, 435-446.

37. Muzafarov, A. M., y Rebrov, E. A. (2000). *Polymer Science*, **42**, 55-77.
38. Patel, K., Kapoor, S., Dave, D., y Murkherjee, T. (2005). "Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating". *Journal of Chemical Sciences*, **117**, 53.
39. N. Rüdiger, C. Robert, D. Ulrike, S. Frédéric, T. François, K. Marke, L. Pertii, S. Oleg, R. Maja, Z. Marko, H. Peter, B-H. Irene, L. Sarah, L. Wolfgang, M. Norbert, Z. Axel, "Industrial Application of nanomaterials-chances and risks", Ed. Wolfgang Luther, 2004.
40. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.*, **25** (9), 1523-1529, 1991.
41. Alpert, D. J.; Sprung, J. L.; Pacheco, J. E.; Prairie, M. R.; Reilly, H.E. Sandia National Laboratories Work in Solar Detoxification of Hazardous Wastes. 5th IEA Symposium on Solar High Temperature Technologies, Davos, 1990.
42. Matthews, R. W. *Water Res.*, **25** (10), 169-1176, 1991.
43. Photocatalysis, "Fundamentals and Applications", N. Serpone ad E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, 1989.
44. W. B. Hannay, *Treatise on solid state chemistry*, **3** (3), Plenum Press, New York, 1976.
45. G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone and D. K. J. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054, 1985.
46. T. Rajh, Z.V. Saponjic and O.I. Micic, *Langmuir*, **8**, 1265, 1992.
47. D. Bahnemann, A. Henglein and L. Spanhel, *Faraday Discussions Chem. Soc.*, **78**, 51, 1984.
48. D. Lawless, N. Serpone an D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5166, 1991.
49. V. E. Henrich, *Rep. Prog. Physics*, **48**, 1481, 1985.

50. R.R. Bacsa, J. Kiwi, Appl. Catal. B: Env. **16**, 19, 1998.
51. S. Matsuda and A. Kato, Appl. Catal., **8**, 149, 1983.
52. R. Bruce King, "Encyclopedia of Inorganic Chemistry" Editor in Chief, Vol. 8, John Wiley & Sons, Ltd, England, 4197, 1994.
53. Podloucky, S. C. Steineman, New J. Chem., **16**, 1139, 1992.
54. Matthews, R. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, 85 (6), 1291-1302, 1989.
55. V. E. Henrich, R. L. Kurtz, Physical Review B, **23**, 6280, 1981.
56. Andrianov, J. Goniakowski, M. Gillan, Surface Science, **350**, 145, 1996.
57. Pope ; P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne, Chemical physics Letters, **261**, 246, 1996.
58. Y. Yanagisawa, T. Sumimoto, Applied Physics Letters, **64**, 3343, 1994.
59. M. C. Torquemada, J. L. Segovia, E. Román, Surface Science, **337**, 31, 1995.
60. Haimei L.; Wensheng J.; et al. Synthesis and Characterization of Titania Prepared by Using a Photoassisted Sol–Gel Method. Langmuir 2003 Vol. 19 pp 3001 – 3005.
61. Tao H.; Ying M.; Comparison between the effects of TiO₂ synthesized by Photoassisted and conventional sol–gel methods on the phototropism of WO₃ colloids. Journal of Colloids and Interface Science 2004 Vol. 279 pp 117 – 123.
62. Gang L.; Zhigang C.; et al. Visible Light Photocatalyst: Iodine-Doped Mesoporous Titania with a Bicrystalline Framework. J. Phys. Chem. B 2006 Vol. 110 pp 20823 – 20828.

63. Mary Ann Fox, James K. Whitesel/ Química Orgánica 2^a edición/ Editorial person education/ México. ISBN: 968-444-335-8 pág. 191-217, 2000.
64. H. Kobayashi, M. Yamaguchi, Surface Science, **214**, 466, 1989.
65. A. Markovits, J. Ahdjoudj, C. Minot, Surface Science, **365**, 649, 1996.
66. J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. R. Sensato, E. R. Leite, F. M. L. G. Stamato, E. Longo, International Journal of Quantum Chemistry, **65**, 625, 1997.
67. R. Heise, R. Courths, Surface Science, **331-333**, 1460, 1995.
68. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, **193**, 33, 1988.
69. K. D. Schirbaum, et al, Surface Science, **345**, 261, 1996.
70. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, **199**, 54, 1988.
71. D. R. Warbuton, D. Purdie, C. A. Muryn, k. Prabhakaran, P. L. Wincott, G. Thornton, Surface Science, 269/270, 305, 1992.
72. C. Cristiani, M. Belloto, P. Forzatti and F. Bregani, J. Mater. Res., **8**, 2019, 1993.
73. T. Yok, A. Yuasa, K. Kamiya and Sakko, J. Electrochem. Soc., **138**, 2279, 1991.
74. C. Da Fonseca and M. Da Cunha Belo, C. R. Acad. Sci. II, Mec. Phys. Chem. Astron., **318**, 753, 1994.
75. Matthews, R. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, 85 (6), 1291-1302, 1989.
76. V. E. Henrich, R. L. Kurtz, Physical Review B, **23**, 6280, 1981.
77. J. Goniakowski, M. Gillan, Surface Science, **350**, 145, 1996.

78. P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne, Chemical physics Letters, **261**, 246, 1996.
79. Y. Yanagisawa, T. Sumimoto, Applied Physics Letters, **64**, 3343, 1994.
80. M. C. Torquemada, J. L. Segovia, E. Román, Surface Science, **337**, 31, 1995.
81. H. Kobayashi, M. Yamaguchi, Surface Science, **214**, 466, 1989.
82. A. Markovits, J. Ahdjoudj, C. Minot, Surface Science, **365**, 649, 1996.
83. J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. R. Sensato, E. R. Leite, F. M. L. G. Stamato, E. Longo, International Journal of Quantum Chemistry, **65**, 625, 1997.
84. R. Heise, R. Courths, Surface Science, **331-333**, 1460, 1995.
85. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, **193**, 33, 1988.
86. K. D. Schirbaum, et al, Surface Science, **345**, 261, 1996.
87. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, **199**, 54, 1988.
88. D. R. Warbuton, D. Purdie, C. A. Muryn, k. Prabhakaran, P. L. Wincott, G. Thornton, Surface Science, **269/270**, 305, 1992.
89. C. Cristiani, M. Belloto, P. Forzatti and F. Bregani, J. Mater. Res., **8**, 2019, 1993.
90. T. Yok, A. Yuasa, K. Kamiya and Sakko, J. Electrochem. Soc., **138**, 2279, 1991.
91. C. Da Fonseca and M. Da Cunha Belo, C. R. Acad. Sci. II, Mec. Phys. Chem. Astron., **318**, 753, 1994.

92. G. Gusmono, G. Montesperelli, P. Nunziante, E. Traversa, A. Montero, M. Braghini, G. Mattogno and A. Bearzotti, J. Ceram. Soc. Jpn, **101**, 1095, 1993.
93. J. Huusko, V. Lontto and H. Toruela, Sens, Actuators B., Chem., **16**, 245, 1993.
94. M. Grötzel, MRS Bull, **18**, (11), 61, 1993.
95. W. Zhang, S. Song, Dong, J. Inorg., Biochem, **40**, 189 (1990).
96. R. M. Ion, Grigorescu, F. Scarlat, V. I. R. Niculescu, K. Gunaydin, J. Balkan Union Oncology, **5**, 201 (2000).
97. T. L. Brown, H. E. y B. E. Bursten, Química la Ciencia Central, México: Prentice Hall. Hispanoamericana, Quinta Edición. (2006).
98. Alonso, J. A. y Rubio, A (2001). Nanotubos de carbono. Nuevos sensores quimicos. Revista Investigación y Ciencia:295 Abril 2001.
99. Nanomaterials. Edited by: Mohammed Muzibur Rahman. Intech. EUA. 2011.
100. Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Edited by: Jian Ru Gong. EUA. 2011.
101. Mohammed Muzibur Rahman. "Nanomaterials". Intech. EUA, 2011.
102. Jian Ru Gong "Graphene-Synthesis, Characterization, Properties and Applications". EUA. 2011] .
103. Otsuka, K, Yamanaka, I. *Catal. Today*, 2000, **57** 71 (2000).
104. Rodriguez, J., Gómez, M., Lindquist, S. –E., Granqvist, C. G. *Thin Solid Films*, **360** 250 (2000).
105. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, *Langmuir* **18**, 1619, (2002).

106. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., **3**, 65 (1993).
107. Ohno, T., Sarukawa, M. J. *Phys. Chem. B*, **105**, 2417-2420 (2001).
108. Subramanian, V. Wolf, E. E., K. Amat, P. V. J. *Am. Chem. Soc.* **126**, 4943-4950 (2004).
109. F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada and E. Suzuki, J. Phys., Chem., B., **104**, 2012 (2000).
110. F. Li and R. n. Zare, J. Phys. Chem. B, **109**, 3330-3333 (2005).
111. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., 3, 65 (1993).
112. Jinkai Zhou et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3503-3511
113. M. Tzompantzi, "Síntesis y Caracterización de ZrO₂ y ZrO₂-SiO₂ vía sol-gel", Tesis de Doctorado", 2002.
114. M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, *Langmuir*, **17**, 768 (2001).
115. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 2010.