



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICE PARTICULADA  
DOPADA CON TITANIO Y CON MORFOLOGÍA SINGULAR ESFÉRICA:  
ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN ENTRE SUS PROPIEDADES  
MICRO/NANOESTRUCTURALES Y SUS PROPIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS EN REACCIONES DE OXIDACIÓN NO  
SELECTIVA”**

TÉSIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

**HERSON ALAN ROSAS VAQUERO**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. ROBERTO PORTILLO REYES**



## ÍNDICE

RESUMEN.....	i
PRESENTACIÓN .....	ii
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	
<b>1.1. Planteamiento del problema a resolver .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Objetivos del trabajo.....</b>	<b>4</b>
1.2.1. Objetivo general .....	4
1.2.2. Objetivos específicos .....	4
<b>1.3. Hipótesis del trabajo.....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES</b>	
<b>2.1. Síntesis de nanosílices con morfología esférica.....</b>	<b>6</b>
2.1.1. Síntesis de materiales tipo TSMP/NS.....	8
2.1.2. Síntesis de materiales tipo T5SMP/NS y TWSMP/NS por el método de impregnación.....	12
2.1.3. Síntesis de materiales tipo TSMP/NH.....	14
2.1.4. Síntesis de materiales tipo T5SMP/NS por el método de impregnación.....	16
2.1.5. Síntesis de materiales tipo T5SMP/NS por reacción interfacial .....	16
<b>2.2. Caracterización de los materiales silíceos sintetizados .....</b>	<b>17</b>
2.2.1. Análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	18
2.2.2. Análisis de muestras por microscopía electrónica de transmisión .....	19
2.2.3. Análisis de muestras por difracción de rayos-X.....	20
2.2.4. Análisis de muestras por espectroscopía Raman .....	21
2.2.5. Análisis de muestras por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	22
2.2.6. Análisis de muestras por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	23
2.2.7. Análisis de la reactividad química superficial de los materiales silíceos sintetizados. ....	25
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3.1. Análisis por fisisorción de N<sub>2</sub>.....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Materiales tipo TSMP/NS y TWSMP/NS .....	28
3.1.2. Materiales tipo TSMP/NH .....	46
<b>3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).....</b>	<b>51</b>
3.2.1. Materiales tipo TSMP/NS.....	51
3.2.2. Materiales tipo TSMP/NH .....	58
<b>3.3. Análisis por difracción de rayos-X .....</b>	<b>65</b>
3.3.1. Materiales tipo TSMP/NS y TSMP/NH .....	65
<b>3.4. Análisis por espectroscopía Raman .....</b>	<b>70</b>
<b>3.5. Análisis por espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa .....</b>	<b>78</b>
<b>3.6. Pruebas fotocatalíticas.....</b>	<b>88</b>
3.6.1. Fotodegradación de Naranja Ácido 52 en solución acuosa sobre materiales de tipo TSMP/NS y TSMP/NH .....	94
3.6.2. Degradación fotocatalítica de herbicidas sobre el material TSMP/NS-1.....	111
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....</b>	<b>122</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>125</b>

## RESUMEN

Tomando en cuenta el deterioro en las condiciones ambientales, donde el agua es uno de los recursos naturales más contaminado por nuestras actividades industriales y agrícolas, los procesos de remediación basados en el uso de fotocatalizadores resultan potencialmente útiles, ya que estos materiales exhiben una notable actividad en la degradación de muchos químicos orgánicos incluyendo colorantes, herbicidas, fungicidas o insecticidas [1-3]. En el presente trabajo se aplicaron aproximaciones tecnológicas a nivel micro y nanométrico, para obtener fotocatalizadores con superficies activas muy desarrolladas. Se sintetizaron dos tipos de materiales silíceos particulados, uno constituido por partículas esféricas con centro sólido no poroso y el otro por partículas esféricas huecas; en ambos casos, la parte externa o cascarón de las partículas son capas mesoporosas de sílice dopada con titanio. Dichos materiales fueron caracterizados mediante técnicas como Difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), Reflectancia difusa UV-Vis, Raman y adsorción de nitrógeno. Los materiales fueron probados como fotocatalizadores para la degradación oxidativa del colorante Naranja Ácido 52, así como de los herbicidas comerciales denominados Diuron y 2,4-D, ya que este tipo de orgánicos son contaminantes frecuentes en aguas no tratadas generadas por diversas actividades industriales o agrícolas, las que a su vez contaminan aguas para consumo humano en ríos, embalses y mantos freáticos; las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en presencia o ausencia de  $H_2O_2$  y bajo irradiación con luz UV.

# PRESENTACIÓN

El progreso en la síntesis de partículas huecas con morfologías singulares, ha generado grandes expectativas por sus potenciales aplicaciones como adsorbentes o catalizadores, derivadas de sus peculiares propiedades físicas y químicas. En particular, los materiales activos constituidos de nanopartículas huecas con morfologías esféricas, juegan un papel cada vez más importante en reacciones electrocatalíticas y fotocatalíticas. Liang y colaboradores han reportado nanoesferas huecas de Pt que exhiben el doble de actividad catalítica en la oxidación de metanol, con nanoesferas sólidas de Pt de aproximadamente el mismo tamaño [4]. Kim y colaboradores utilizaron nanoesferas huecas de paladio como catalizadores heterogéneos para reacciones de acoplamiento Suzuki [5], mientras que Li y colaboradores emplearon esferas huecas bimetálicas de Pd y Co para catalizar reacciones del tipo Sonogashira en medio acuoso [6], con altos rendimientos en ambos casos. Estas propiedades de alta actividad catalítica que se reportan para los catalizadores de metales nobles soportados sobre estructuras huecas, pueden tener origen en su gran superficie y en la capacidad de los centros huecos de las partículas para acomodar un mayor número de moléculas huésped o moléculas huésped de mayor tamaño [7-11]. De este modo, la alta actividad exhibida por nanoesferas huecas de  $\text{TiO}_2$  permite su aplicación como componentes activos en electrodos para celdas solares de alta eficiencia [12-14] y como fotocatalizadores (incluyendo esferas huecas de otros óxidos metálicos) para la degradación de contaminantes orgánicos [15-20].

Las grandes superficies de materiales óxido constituidos de partículas con micro/nanoestructuras huecas, también resultan ventajosas para la detección química. Los sensores químicos basados en este tipo de materiales son ampliamente usados para el control de procesos industriales y han experimentado un creciente uso en aplicaciones de seguridad [15,21-23]. La detección con estos materiales se realiza a través de la medición de variaciones en la conductancia eléctrica, producida por la adsorción-desorción de un analito seleccionado sobre la superficie del óxido. La mayor sensibilidad de estos materiales se puede atribuir a una estructura porosa jerarquizada, que permite la rápida y fácil difusión de

analitos por toda la estructura porosa del cascaron de las nanopartículas huecas [24].

Las nanopartículas huecas con morfología singular como esferas y tubos también tienen importantes aplicaciones biomédicas, entre las que se incluyen liberación de fármacos/genes, visualización/diagnóstico y usos terapéuticos. [25-27]. La sílice es un material que resulta sumamente atractivo para fabricar liberadores de fármacos/genes, debido a su nula toxicidad, biocompatibilidad y a métodos de bioconjugación bien establecidos en la química de silanos [28-30]. Los estudios de liberación controlada de fármacos modelo utilizando este tipo de materiales como portadores, donde el fármaco es cargado dentro de la cavidad y sobre la superficie de las nanopartículas huecas, muestran patrones típicos de liberación sostenida sin efectos de ruptura en la estructura del cascaron de las nanopartículas [28,29,31].

También se pueden soportar otro tipo de funcionalidades sobre partículas huecas de sílice, a fin de obtener materiales con propiedades especiales. Por ejemplo, Zhu y colaboradores lograron la liberación controlada de fármacos estimuladores de biorespuesta, desde esferas huecas de sílice con paredes mesoporosas recubiertas con multicapas de ciertos polielectrolitos [32]. Así también, Cai y colaboradores reportaron el uso de nanoesferas huecas biocompatibles de fosfato de calcio como portadores de fármacos [33], mientras que Sokolova y colaboradores reportaron el uso de partículas del mismo tipo para liberar material genético (DNA) hacia las células [34]; en el último caso, la eficiencia de transfección resultó significativamente mayor que aquella desde nanopartículas simplemente recubiertas con ADN. Finalmente, en otra aplicación biomédica muy interesante, se usan nanopartículas huecas de oro que absorben fuertemente en la región del infrarrojo cercano (NIR), donde es óptima la transmisión óptica a través de tejidos humanos. De este modo, la administración dirigida de tales nanopartículas a células cancerosas seguida de irradiación con luz infrarroja, puede provocar una ablación local irreversible que produce un efecto terapéutico sobre las células cancerosas atacadas [35-36]. Esta terapia

fototérmica seguramente es menos invasiva que la quimioterapia o la cirugía, y se perfila como una nueva y prometedora forma para el tratamiento de diversos tipos de cáncer.

Los éxitos logrados en la síntesis de micro/nanoestructuras huecas han permitido desarrollar procedimientos para ajustar sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y químicas, entre otras [37]. Estos avances han acelerado a su vez la exploración de una serie creciente de aplicaciones, sin embargo, debe hacerse notar que para cualquier aplicación práctica o de investigación básica, se requerirán nanopartículas huecas de alta calidad (*i. e.*, monodispersas, uniformes y de tamaño controlable). La revisión bibliográfica que hemos realizado sobre este tema, indica que los métodos para producir tal tipo de partículas huecas son aún muy limitados, y que aún si se pueden diseñar dichos métodos sólo serán apropiados para un pequeño número de materiales. Además, muchos de los métodos para la síntesis de moldeantes y estructuras huecas se basan en procesos de síntesis en fase líquida, donde la concentración de precursores es usualmente muy baja. Por ello, el escalamiento de estos procesos para producir materiales en las cantidades requeridas para aplicaciones a escala comercial, indudablemente plantea retos significativos para el control de tamaño, forma y grosor de cascarones huecos o no. Todos estos aspectos de la síntesis de materiales particulados con morfología esférica, al encontrarse de hecho en etapas nacientes de estudio, ofrecen atractivas oportunidades para quienes se interesan en el campo de la Química e Ingeniería de Materiales.

En el trabajo que aquí se reporta, nuestro interés se centra en la síntesis de sílices mesoporosas de gran área superficial constituidas de nanopartículas esféricas con núcleo y sin núcleo, y en su aplicación como base de fotocatalizadores para la degradación de moléculas orgánicas en medio acuoso. Sin embargo, hemos considerado adecuado hacer mención de otras tantas aplicaciones reconocidas, para enfatizar la importancia que tiene actualmente dominar o mejorar la tecnología para producir materiales de morfología singular, con propiedades de alta actividad fotocatalítica, por ejemplo.

# CAPÍTULO I

## Introducción General

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN GENERAL

Hay una creciente convicción de que ciertas aproximaciones sintéticas pueden conducir a resultados interesantes en la obtención de materiales con nuevas propiedades. Actualmente, esta es una de las principales tendencias en nanociencia y nanotecnología de materiales.

En 1968 Stöber y colaboradores trabajaron una aproximación a la síntesis de partículas esféricas monodispersas no porosas de  $\text{SiO}_2$ , con tamaños en el intervalo de 0.1 a 2  $\mu\text{m}$  [38]. En 1992, la compañía Mobil presentó la familia MS41 de materiales silíceos mesoporosos altamente ordenados, con áreas superficiales muy desarrolladas y una estructura porosa uniforme [39]. Este tipo de materiales atrajo fuertemente la atención, debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis, cromatografía, adsorción, liberación de drogas, sensores químicos y bioquímicos, aplicaciones analíticas, nanocompuestos, etc. [40-47], como se ha comentado en la sección anterior.

Recientemente, estas dos aproximaciones han sido combinadas para preparar partículas esféricas monodispersas de  $\text{SiO}_2$ , consistentes de un centro sólido no poroso cubierto con una capa o cascara de sílice mesoporosa ordenada de grosor uniforme [48], así como nanopartículas esféricas huecas con cascara mesoporosa de sílice ordenada. Tales estructuras mesoporosas ordenadas, no sólo con poros de diámetro regular sino también con una longitud uniforme fácilmente ajustable, no pueden ser obtenidas usando rutas de preparación tradicionales para sílices tipo MCM-41 o SBA-15.

Los avances antes citados son la base del creciente interés por diseñar nuevos catalizadores heterogéneos para promover transformaciones selectivas de grandes moléculas orgánicas, ya que el tamaño uniforme de mesoporos puede asegurar condiciones regulares de transferencia de masa molecular hacia la

superficie activa, lo cual puede ser determinante para las propiedades de actividad y selectividad de dichos materiales.

Sin embargo, para transformar un nanomaterial silíceo puro mesoporoso de poca utilidad para la catálisis en uno catalíticamente activo, se requiere aplicar una tercera aproximación a escala subnanométrica, por medio de la cual se pueda introducir en la mesoporosidad de las nanopartículas esféricas de sílice un componente activo y lograr una distribución homogénea de sitios catalíticos, espacialmente bien distribuidos dentro de una matriz de sílice que de origen es prácticamente inerte [49]. La síntesis de sílices mesoestructuradas dopadas con titanio, tales como Ti-MCM-41 [50,51], Ti-HMS [52], Ti-TUD-1 [53], Ti-MMM-2 [54] y algunas otras, pueden servir como ejemplos de la exitosa utilización de tales aproximaciones, para modificar la reactividad superficial de materiales tipo óxido como la sílice. Estos materiales han atraído considerable atención como catalizadores para la oxidación selectiva de sustratos orgánicos voluminosos, usando oxidantes verdes como el peróxido de hidrógeno en solución acuosa [55-61].

### 1.1. Planteamiento del Problema a Resolver

En la actualidad, nuestro planeta enfrenta importantes problemas ambientales debido a la contaminación de mantos freáticos, corrientes o embalses de agua potable, con efluentes de desechos peligrosos provenientes de diferentes tipos de industrias o por el uso indiscriminado de herbicidas o pesticidas en actividades agrícolas.

La purificación de agua mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos irradiando  $\text{TiO}_2$  anatasa con luz UV, es uno de los procesos más efectivos conocidos hoy día para lograr la completa mineralización de contaminantes orgánicos disueltos en agua [62-64]. Los pares electrón-hueco que son creados en  $\text{TiO}_2$  por excitación con luz UV pueden separarse y generar portadores de carga

que migran a la superficie del sólido, donde reaccionan con agua y oxígeno adsorbidos para producir radicales libres altamente reactivos del tipo  $O_2^{\bullet}$  o  $OH^{\bullet}$ , que atacan y descomponen completamente especies orgánicas o reducen iones metálicos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador [65].

Para cualquier propósito práctico, un buen fotocatalizador (como cualquier otro catalizador heterogéneo) debe exhibir una superficie activa muy desarrollada, para que ocurra una gran adsorción de los contaminantes orgánicos y los procesos de fotodegradación ocurran rápidamente. En los últimos años se han hecho esfuerzos para incrementar el área superficial de un fotocatalizador como  $TiO_2$ , dispersando nanopartículas del óxido sobre materiales de elevada área superficial. Los soportes usados para tal propósito incluyen sílice [66-69], alumina [70,71], carbón activado [72-74], zeolitas y arcillas [75-79]. Ray y colaboradores [80] han estudiado la actividad fotocatalítica de  $TiO_2$  soportado en tres tipos de adsorbentes, a saber, MCM-41, montmorillonita y zeolita- $\beta$ , en la fotodegradación de Naranja II acuoso. Estos autores han reportado que la velocidad de degradación del colorante fue significativamente más alta sobre los fotocatalizadores soportados, que sobre  $TiO_2$  puro comercialmente disponible (Degussa-P25), siendo factores de influencia el área superficial del adsorbente usado, así como la cristalinidad y el tamaño de partícula del  $TiO_2$  soportado.

En el proyecto del trabajo de investigación que aquí se reporta, se propuso aplicar aproximaciones nanotecnológicas antes descritas, para sintetizar materiales síliceos de gran área específica constituidos de partículas esféricas monodispersas, formadas de centro sólido inerte de sílice recubierto con una capa mesoporosa de óxido mixto de silicio y titanio, así como de partículas esféricas huecas (sin núcleo) con cascaron mesoporoso de sílice dopada con titanio. Así también, la caracterización de todos los materiales mediante técnicas físicas, fisicoquímicas y químicas, usando como prueba catalítica la oxidación selectiva de sustratos orgánicos voluminosos -como colorantes y herbicidas comunes en solución acuosa- bajo irradiación con luz UV y en presencia o ausencia de un agente oxidante verde como el  $H_2O_2$ .

## 1.2. Objetivos del Trabajo

### 1.2.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanofotocatalizadores de óxido de silicio dopado con titanio y tungsteno de superficie activa desarrollada, para aplicarse en la remediación de aguas contaminadas con colorantes, herbicidas u otros componentes orgánicos, mediante procesos de oxidación avanzada (POA's).

### 1.2.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar partículas monodispersas de sílice con morfología singular esférica, constituidas de núcleo no poroso de sílice recubierto con una capa de sílice mesoporosa dopada con titanio y tungsteno altamente dispersos.
2. Sintetizar partículas monodispersas de sílice con morfología singular esférica y hueca, constituidas de un cascarón de sílice mesoporosa dopada con titanio altamente disperso.
3. Realizar la caracterización de los materiales sintetizados (sólidos en forma de polvos) mediante técnicas de análisis como EDS, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, espectroscopia Raman y espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.
4. Obtener capas de sílice mesoporosa que incorporen centros aislados de titanio con coordinación tetraédrica reactiva en la forma de TiO<sub>2</sub> anatasa.
5. Estudiar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados, en la oxidación selectiva de sustratos orgánicos representativos de contaminantes nocivos presentes en aguas residuales.

6. Estudiar la actividad y selectividad de los materiales sintetizados en las reacciones de oxidación selectiva, para determinar las ventajas de conducir un proceso fotocatalítico en una capa mesoporosa del óxido mixto de titanio y silicio, en contraste con fotocatalizadores máxicos mesoporosos.

### 1.3. Hipótesis de Trabajo

Los principales supuestos de trabajo son:

- 1) Sólidos constituidos de partículas porosas de tamaño micro/nanométrico deben exhibir superficies desarrolladas.
- 2) La incorporación de titanio y tungsteno durante la síntesis de la capa mesoporosa de sílice, debe producir centros activos de Ti y W con alto grado de dispersión sobre las paredes de los mesoporos, así como un posible efecto promotor de W sobre Ti.
- 3) El tamaño de las partículas de los sólidos sintetizados y el confinamiento de nanoespecies de  $\text{TiO}_2$  dentro de los mesoporos, podrían producir efectos cuánticos que beneficien la actividad de los fotocatalizadores [81].
- 4) El tamaño nanométrico de las especies  $\text{TiO}_2$  incorporadas o depositadas en una matriz porosa de  $\text{SiO}_2$ , podría favorecer el rápido desplazamiento de electrones y huecos positivos hasta la superficie expuesta e influir en la actividad catalítica del material, al modificarse tiempos y distancias de recombinación.

# CAPÍTULO II

Metodologías Experimentales

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES

#### 2.1. SÍNTESIS DE NANOSÍLICES CON MORFOLOGÍA ESFÉRICA

Una estrategia típica reportada para producir esferas huecas de sílice es la utilización de materiales tipo “core-shell” [82-92]. En estos casos, para formar los núcleos (core) se utilizan látex poliméricos, esferas inorgánicas, gotitas de aceite, agregados poliméricos o surfactantes. Las matrices de sílice porosa o micropartículas de sílice son formadas sobre los núcleos usados como moldes. Otra aproximación representativa para producir esferas huecas de sílice es el mecanismo de plantilla, donde pueden utilizarse varias clases de surfactantes como vehículos [93-98].

También se ha considerado un método de preparación por etapas para sintetizar esferas huecas de sílice [99]. En cualquier caso, la mayoría de los procesos que usan núcleos como moldes o plantillas, requieren la posterior remoción de las plantillas de moldeo por calcinación o extracción por solvente, para crear los espacios internos vacíos en las partículas del material; este tipo de tratamientos frecuentemente provocan fracturas en la cáscara o vaina de sílice.

La preparación de esferas huecas de sílice sin un molde o plantilla, también ha sido tratada recientemente. En efecto, se ha reportado la síntesis hidrotérmica de cápsulas esféricas de sílice, donde las partículas iniciales se vuelven estructuras huecas de forma espontánea [100-103]. El uso de interfaces aire-agua también puede producir esferas huecas de sílice en algunos casos [104-106], mientras que procesos de hidrólisis de alcoxisilanos con un grupo fenilo pueden producir esferas huecas sin usar núcleo plantilla [107] y procesos de “*polimerización interfacial*” pueden producir polímeros orgánicos huecos [108,109].

Así también, se ha reportado que las reacciones inorgánicas entre dos soluciones acuosas para formar precipitados, pueden llevarse a cabo en la interface de un sistema emulsionado agua/aceite/agua; la formación del precipitado a partir de un precursor y de un agente precipitante adecuados, ocurre a lo largo de la interface de la emulsión agua/aceite/agua. Cuando los sistemas y condiciones de reacción son adecuadamente seleccionados, pueden formarse exitosamente partículas esféricas huecas inorgánicas. A este procedimiento de reacción se le ha denominado “*reacción interfacial*” [110] y microcápsulas a los materiales inorgánicos producidos, los cuales exhiben propiedades físicas y químicas notables. Las microcápsulas de carbonato de calcio, de silicatos metálicos, de óxido de hierro, de carbonato de manganeso y de sílice amorfa, pueden ser exitosamente producidas por este procedimiento. Dentro de estas microcápsulas se pueden introducir diversos compuestos que hacen posible su aplicación en catálisis y adsorción, y en medicina como vehículos dosificadores [111].

Tomando como base los antecedentes expuestos, en nuestro proyecto de trabajo se propuso sintetizar sílices dopadas particuladas constituidas de nanoesferas con un núcleo sólido o con un centro hueco. En general, para la síntesis de tales materiales se recurrió a una combinación de técnicas y reacciones como son el método sol-gel, el método hidrotérmico asistido por agente estructurante, el injerto de heteroátomos *in situ* o *post-síntesis* (método de impregnación), así como de reacciones de polimerización e interfaciales.

El método sol-gel y reacciones de polimerización e interfaciales, se utilizaron para formar núcleos plantilla, mientras que el método hidrotérmico fue utilizado esencialmente para preparar la capa o cascarón mesoporoso de sílice dopada con titanio; a una parte de estos materiales también se les incorporó tungsteno por el método de impregnación para obtener óxidos ternarios. Dependiendo de su estructura geométrica y de su composición química, para identificar los materiales sintetizados se adoptaron tres códigos generales, según

exhiban núcleo sólido (NS) o centro hueco (NH), y de que la cubierta de sílice mesoporosa (SMP) esté dopada con titanio (T) y tungsteno (W), tales códigos son TSMP/NS, TWSMP/NS y TSMP/NH. Adicionalmente, a estos códigos base se adicionó un carácter numérico para señalar la carga porcentual (nominal) del dopante o para referirse a una relación molar de síntesis. En la Tabla 1.1 se resume la lista de materiales sintetizados.

**Tabla 1.1.** Relación de materiales fotocatalíticos sintetizados, basados en sílice mesoporosa (SMP).

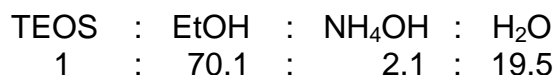
Código	Carga dopante		Características
	%Ti	%W	
TSMP/NS-1	1	-	-Óxido mixto TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TSMP/NS-2	1	-	-Óxido mixto TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TSMP/NS-3	1	-	-Óxido mixto TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TSMP/NS-4	1	-	-Óxido mixto TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TSMP/NS-5	1	-	-Óxido mixto TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TW0.5SMP/NS-5	1	0.5	-WO <sub>3</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TW15SMP/NS-1	1	15	-WO <sub>3</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TW10SMP/NS-1	1	10	-WO <sub>3</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
T5SMP/NS-1	5	-	-TiO <sub>2</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
TSMP/NH-1	1	-	-TiO <sub>2</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
T5SMP/NH-1	5	-	-TiO <sub>2</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
SMP/NH-2	-	-	-SiO <sub>2</sub>
T5SMP/NH-2	5	-	-TiO <sub>2</sub> soportado en SiO <sub>2</sub>

### 2.1.1. Síntesis de materiales tipo TSMP/NS.

La fabricación de los materiales tipo TSMP/NS implicó una aproximación tecnológica a nivel micro/nanométrico, ya que se estructuraron partículas esféricas con centro sólido de sílice no porosa, recubierto con una capa o cascaron mesoporoso de óxido mixto de silicio y titanio. Estos micro/nanomateriales se sintetizaron por una ruta de dos etapas básicas ocurriendo simultáneamente, adaptando el procedimiento reportado por Yoon y colaboradores para partículas de sílice pura con estructura “*core-shell*” [48], como se describe a continuación:

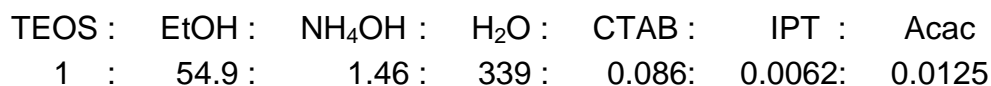
### **Etapa 1. Formación de núcleos inertes no porosos de SiO<sub>2</sub>.**

Se adicionó tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) a una solución de etanol (EtOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) y agua, agitando por un periodo de 6 horas a temperatura ambiente. La composición molar de la mezcla reaccionante fue establecida como



### **Etapa 2. Formación de la capa mesoporosa de SiO<sub>2</sub> dopada con titanio.**

Para formar una capa mesoporosa alrededor de los centros previamente preparados (Etapa 1), la suspensión resultante en el paso anterior se diluyó con agua y se adicionó una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) en una mezcla agua/etanol (2:1, v/v) bajo agitación vigorosa. Después de 30 min se adicionó gota a gota una porción extra de TEOS y de isopropóxido de titanio (IPT, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>), previamente modificado con acetilacetona (Acac, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) para prevenir la aglomeración de titanio en forma de agregados de TiO<sub>2</sub>; la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante 16 horas a temperatura ambiente. La composición molar de la segunda mezcla reaccionante fue:



El material particulado así sintetizado se separó del medio líquido por centrifugación y se redispersó en agua destilada por medio de un baño ultrasónico. Las partículas dispersas y lavadas, se separaron nuevamente por centrifugación y se secaron en condiciones ambientales. Finalmente, la sílice dopada TSMP/NS se calcinó en flujo de aire por 6 horas a 550 °C, para eliminar el agente director de estructura (CTAB) y generar la capa mesoporosa final.

Siguiendo el procedimiento antes descrito se prepararon 5 materiales: TSMP/NS-1, TSMP/NS-2, TSMP/NS-3, TSMP/NS-4 y TSMP/NS-5. En la etapa de preparación de los núcleos no porosos de SiO<sub>2</sub> para los primeros cuatro materiales, se utilizaron mezclas de reacción con la misma composición molar (ver Tabla 2.1), las cuales se formaron adicionando en un vaso de precipitado bajo agitación vigorosa y en el orden que se indica, los siguientes reactivos: 18.98 mL de TEOS, 29.55 mL de etanol, 1.044 mL de NH<sub>4</sub>OH y 2.53 mL de agua.

**Tabla 2.1.** Relaciones molares para la preparación de núcleos de SiO<sub>2</sub> no porosos.

Materiales	TEOS	EtOH	NH <sub>4</sub> OH	H <sub>2</sub> O
TSMP/NS-1,2,3 y 4	0.085	0.5064	0.0151	0.1408
TSMP/NS-5	0.051	3.5751	0.1071	0.9945

Para la síntesis del material TSMP/NS-5 se utilizó una mezcla de reacción con relación molar diferente para los reactivos, la cual se formó adicionando en un vaso de precipitado bajo agitación vigorosa y en el orden que se indica, los siguientes reactivos: 208.75 mL de etanol, 7.41 mL de NH<sub>4</sub>OH, 17.9 mL de agua y 11.39 mL de TEOS.

En el caso particular de la síntesis del material TSMP/NS-5, transcurridas las 6 horas de agitación de la etapa 1, se procedió a la formación de la capa mesoporosa como se describe a continuación. Se agregaron al vaso de precipitado que contiene los precursores de núcleos no porosos de sílice, 11.2 mL de agua y 5.15 mL de NH<sub>4</sub>OH (mezcla 1).

En otro vaso de precipitado se mezclaron 150 mL de etanol y 300 mL de agua (relación 2:1 en volumen), y se agregaron 1.5985 g de CTAB agitando hasta la completa disolución del agente estructurante (mezcla 2). Esta solución se adiciona a la mezcla 1, manteniendo la agitación durante 30 min. Transcurrido este periodo de tiempo se adicionan gota a gota, por medio de embudos de adición, 11.39 mL de TEOS y una solución formada por 13.48 mL de etanol, 0.065 mL de Acac y 0.094 mL de IPT (mezclados en este orden).

La mezcla de reacción final se deja bajo agitación vigorosa por un periodo de 16 h para la maduración de la capa de sílice mesoporosa; para los materiales TSMP/NS-3 y TSMP/NS-4 el tiempo de maduración fue de 24 h.

Aunque el procedimiento seguido para desarrollar la capa mesoporosa sobre los núcleos plantilla fue el mismo en todos los casos, la diferencia entre materiales del tipo TSMP/NS es la proporción de reactivos empleados para ello (ver Tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Relación molar para la formación de la capa mesoporosa en los materiales (etapa 2).

Reactivos	TSMP/NS-1y 4	TSMP/NS-2	TSMP/NS-3	TSMP/NS-5
TEOS	0.085	0.0272	0.0414	0.051
EtOH	0.3961	0.0406	0.094	2.7999
NH <sub>4</sub> OH	0.0105	0.001079	0.0025022	0.07446
H <sub>2</sub> O	2.44	0.2507	0.5936	17.289
CTAB	0.0006205	6.33x10 <sup>-5</sup>	1.4738x10 <sup>-4</sup>	0.004386
IPT	0.0000442	4.5696x10 <sup>-6</sup>	1.0626x10 <sup>-5</sup>	0.0003162
Acac	0.0000901	9.248x10 <sup>-6</sup>	2.1424x10 <sup>-5</sup>	0.0006375

En cualquier caso, transcurrido el periodo de maduración, la mezcla de síntesis fue centrifugada para separar el gel precursor de la sílice particulada. El sólido recuperado se dispersa en agua desionizada mediante sonicación por 15 min. Cada material fue nuevamente recuperado por centrifugación y secado a

temperatura ambiente durante 24 h. Finalmente, cada gel precursor seco fue calcinado en flujo de aire ( $\sim 120$  mL/min) a  $550$  °C durante 6 h, a fin de eliminar la plantilla formada por el agente estructurante CTAB.

### 2.1.2. Síntesis de materiales tipo T5SMP/NS y TWSMP/NS por el método de impregnación.

Los materiales TWSMP/NS dopados con porcentajes variables de tungsteno, fueron fabricados a partir de los materiales TSMP/NS obtenidos previamente mediante un tratamiento *post-síntesis* en el que se realizó la incorporación del tungsteno. La fuente de tungsteno utilizada en esta parte de la síntesis fue tungstato sódico dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y, según el porcentaje de tungsteno incorporado, cada material se identificó con el código general de la forma  $\text{TW}_x\text{SMP/NS}$ , donde x indica carga la carga nominal del segundo dopante. El procedimiento para fabricar estos materiales fue el siguiente:

- a) En un vaso de precipitado se disolvió completamente tungstato sódico en la menor cantidad de agua desionizada (mezcla 1); la masa de tungstato sódico disuelto fue calculada según el porcentaje en peso de la carga teórica de tungsteno requerida.
- b) En otro vaso de precipitado se dispersó mediante agitación una masa predeterminada de material tipo TSMP/NS en otra porción de agua desionizada apenas mayor que el volumen del sólido (mezcla 2).
- c) La mezcla 1 se adicionó a la mezcla 2, agitando vigorosamente por un periodo de 2 horas para lograr la mayor dispersión de los cationes de tungsteno sobre la superficie del sólido impregnado.
- d) Después de la impregnación, se recuperó el sólido por filtración, lavándolo tres veces con agua desionizada para eliminar iones sodio.

- e) El material dopado precursor de los materiales  $TW_xSMP/NS$ , primero se secó y luego se calcinó en flujo de aire a 550 °C durante 6 horas, a fin de lograr la completa incorporación del tungsteno a la matriz del óxido mixto de silicio y titanio, así como para remover otros componentes de la sal de tungsteno resultantes de su descomposición térmica.

Con la metodología anteriormente descrita, se doparon con tungsteno los materiales TSMP/NS-1 y TSMP/NS-5. El material TSMP/NS-1 recibió una carga de tungsteno del 10 y 15%, mientras que el material TSMP/NS-5 fue dopado con sólo 0.5% de tungsteno. En cada caso se impregnó 1 g de material con una solución acuosa de tungstato sódico, conteniendo 0.2132 g, 0.1410 g y 0.0072 g de la sal de tungsteno, para lograr las cargas de 15%, 10% y 0.5%, respectivamente.

Por otro lado, para obtener el material T5SMP/NS se optó por aumentar la carga de titanio del material TSMP/NS-1, previamente dopado *in situ* con 1% de titanio, mediante la técnica de impregnación que se detalla a continuación:

- a) Se dispersaron 0.5 g del material TSMP/NS preparado previamente en 25 mL de alcohol isopropílico y se adicionaron gota a gota 0.1 mL de IPT, según se calculó para alcanzar una carga total de 5% de titanio.
- b) El solvente se eliminó mientras se agita la mezcla a temperatura ambiente.
- c) El sólido formado se colectó, se molió y se secó por 24 h a temperatura ambiente.

El material finalmente fue calcinado a 550 °C en flujo de aire durante 6 h, para obtener la sílice dopada denominada T5SMP/NS-1.

### 2.1.3. Síntesis de materiales tipo TSMP/NH.

La síntesis de este tipo de materiales, al igual que para los de tipo TSMP/NS, se realizó en dos etapas sucesivas. Primero se formaron núcleos plantilla a partir de la polimerización entre estireno (S) y 4-vinilpiridina (4VP), sobre los que posteriormente fue depositado el gel precursor de la capa mesoporosa de sílice [112].

#### **Etapas 1: Formación de núcleos plantilla S4VP.**

1. En un matraz de dos bocas se mezclaron bajo agitación magnética 20 mmol (2.15 mL) de 4VP con 90 mL de agua a temperatura ambiente.
2. A la mezcla anterior se le adicionaron 40 mmol (4.58 mL) de estireno, agitando vigorosamente durante 30 min a temperatura ambiente, para luego adicionar 1 mmol (0.2703 g) de persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) a la mezcla.
3. La mezcla reaccionante obtenida se desgasificó burbujeando con una corriente de argón, dejando transcurrir la polimerización bajo agitación vigorosa a 80 °C por 24 horas, manteniendo la atmósfera inerte.

Al completarse el periodo seleccionado para la reacción de polimerización, las micro esferas de S4VP se separaron por centrifugación, se lavaron tres veces con agua desionizada y, finalmente, se dispersaron en agua desionizada por sonicación para llevar a cabo la siguiente etapa.

## **Etapa 2: Formación de la capa mesoporosa de SiO<sub>2</sub> dopada con titanio.**

1. Para formar una capa mesoporosa de sílice alrededor de los centros S4VP preparados en la etapa 1, la suspensión resultante se diluyó con agua desionizada y se le adicionó una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en una mezcla agua/etanol (2:1, v/v) bajo agitación vigorosa.
2. Después de 30 min se adicionó gota a gota una porción extra de TEOS, así como una de isopropóxido de titanio (IPT) previamente modificado con acetilacetona (Acac) para prevenir la aglomeración de titanio en forma de TiO<sub>2</sub>. La suspensión resultante se agitó vigorosamente durante 16 h a temperatura ambiente, siendo la composición molar de la mezcla reaccionante resultante la siguiente:

TEOS : EtOH : NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O : CTAB : IPT : Acac  
1 : 54.9 : 1.46 : 339 : 0.086 : 0.0062 : 0.0125

Las partículas así sintetizadas se separaron por centrifugación, se redispersaron por sonicación en agua destilada mediante un baño ultrasónico, se centrifugaron nuevamente para aislarlas y se secaron bajo condiciones ambiente.

El material particulado seco SiO<sub>2</sub>/S4VP fue calcinado en flujo de aire por 6 horas a 550 °C, a fin de remover el agente director de estructura (CTAB) y dar lugar a la formación de una capa mesoporosa de sílice, así también para remover los núcleos plantilla S4VP y dar lugar a la formación de partículas de sílice con centro hueco. La sílice particulada obtenida de esta manera fue denominada TSMP/NH-1.

#### **2.1.4. Síntesis de materiales T5SMP/NH por el método de impregnación.**

El material TSMP/NH-1 fue sometido a un proceso post-síntesis similar al utilizado para preparar el material T5SMP/NS-1, esto es, el injerto de titanio en la superficie de la capa de sílice se realizó mediante impregnación por vía húmeda, usando isopropóxido de titanio como precursor de los sitios activos del material que fue denominado T5SMP/NH-1 (con una carga teórica de 5 % en peso de  $\text{TiO}_2$ ).

#### **2.1.5. Síntesis de materiales tipo T5SMP/NH por reacción interfacial.**

La síntesis de los materiales denominados T5SMP/NH se llevó a cabo en dos etapas. En la primera se forma una emulsión entre una fase orgánica que da origen a minúsculos centros de nucleación y una fase acuosa que contiene una fuente de sílice y un agente precipitante. Así, mediante una reacción de precipitación y condensación interfacial se indujo la formación de una capa de sílice sobre nanogotas de fase orgánica que sirven de núcleo plantilla, el cual fue finalmente eliminado por extracción con un solvente. En la segunda etapa, el material síliceo producido fue dopado con titanio por método de impregnación. El procedimiento detallado involucró los siguientes pasos [110]:

A) Se prepararon tres soluciones:

- Fase acuosa 1 (FA1), disolviendo silicato de sodio líquido (21.5 mL) en agua desionizada (36 mL), para obtener una solución acuosa 4M en silicato.
- Fase Orgánica (FO), disolviendo los surfactantes Tween 80 (1 g) y Span 80 (0.5 g) en n-hexano (72 mL).

- Fase acuosa 2 (FA2), disolviendo el agente precipitante  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (39.38 g, 744 mmol) en 252 mL de agua desionizada, para formar una solución acuosa 2M en cloruro de amonio.

B) La fase FO se mezcla usando un dispositivo homogenizador a unas 8000 rpm y se adiciona la fase FA1, mezclando hasta emulsificar.

C) Después de emulsificar por un minuto, la mezcla anterior se vertió en la fase FA2 contenida en un vaso de precipitados, de una sola vez y bajo agitación vigorosa con barra magnética.

D) La solución resultante se dejó madurar por 2 h, manteniendo la agitación.

E) El sólido formado fue aislado por filtración a vacío, luego se lavó tres veces con agua desionizada y posteriormente cuatro veces con metanol.

F) Finalmente, el sólido recuperado se secó a temperatura ambiente durante 24 h.

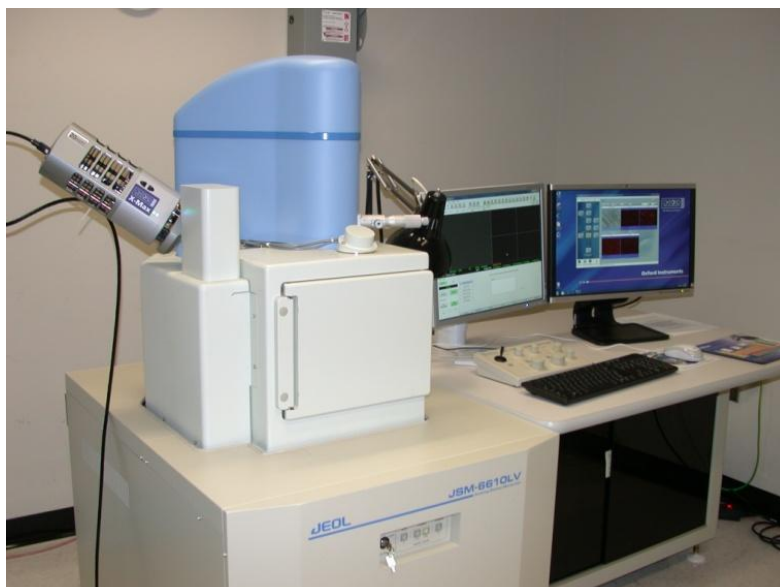
En la segunda etapa del procedimiento, esta sílice mesoporosa pura constituida de supuestas nanopartículas esféricas huecas, fue dopada por vía húmeda con una carga teórica del 5 % en peso de titanio, usando isopropóxido de titanio como en los casos descritos anteriormente. Después de secar el material impregnado, la sílice dopada fue finalmente calcinada en flujo de aire a 550 °C por 6 h y el material resultante fue denominado T5SMP/NH-2.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SILÍCEOS SINTETIZADOS.

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por métodos físicos, fisicoquímicos y químicos, a fin de valorar sus propiedades estructurales, morfológicas, topológicas, texturales y catalíticas.

### 2.2.1. Análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB).

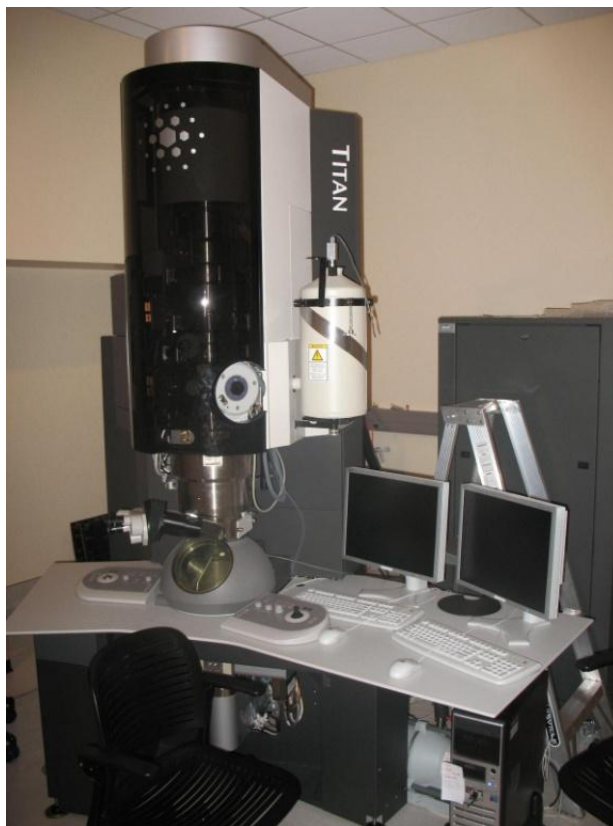
Esta caracterización se utilizó para corroborar la morfología y topología de las partículas propuesta en los objetivos de trabajo. Este análisis se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6610 LV (Fig. 2.1), con filamento de tungsteno como fuente de electrones y operando a bajo vacío. Como la sílice pura no es un conductor, las muestras analizadas por esta técnica fueron previamente sometidas a un proceso de espolvoreado (“sputtering”) con nanopartículas de oro con la finalidad de aumentar la conductividad de la muestra y, obtener una mejor calidad de imagen.



**Fig. 2.1.** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610 LV.

### 2.2.2. Análisis de muestras por microscopía electrónica de transmisión (MET).

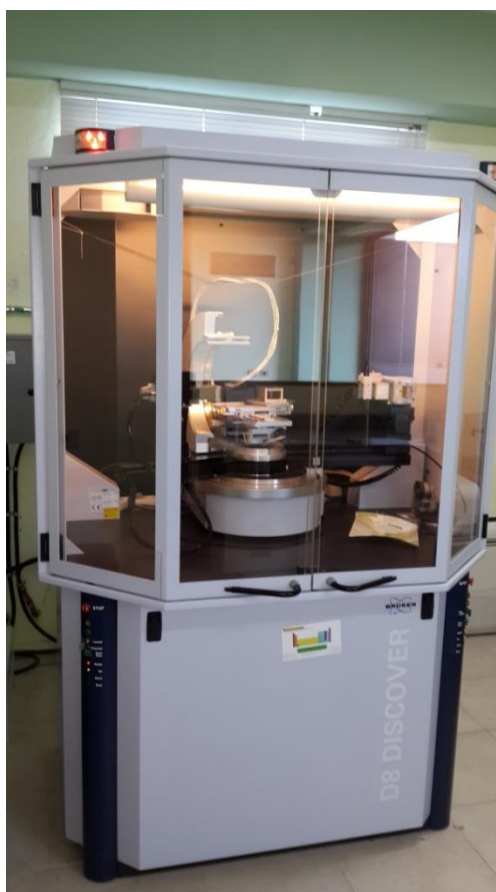
Otra caracterización que sirvió para confirmar la morfología de las partículas de los materiales, así como rasgos estructurales y texturales superficiales de las mismas, se realizó por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) marca FEI modelo TITAN (Fig. 2.2). Dicho microscopio posee un cañón de emisión de campo y puede ser operado a 80, 120, 200 y 300 kV; este equipo puede operar en los modos MET convencional y de alta resolución. Las imágenes en MET fueron colectadas con una cámara CCD marca Gatan de 1024X1024 pixeles de resolución digital y las condiciones de análisis de nuestras muestras fueron en operación MET convencional a 300 kV.



**Fig. 2.2.** Microscopio Electrónico de Transmisión FEI-TITAN.

### 2.2.3. Análisis de muestras por difracción de rayos-X.

Los rasgos estructurales y de composición por fases fueron analizados por la técnica de difracción de rayos-X. Para esta caracterización las muestras sólidas fueron pulverizadas previamente, se colocaron y presionaron en un porta muestras para que la superficie expuesta quedara lo más plana y uniforme posible. El equipo Bruker D8 DISCOVER (Fig. 2.3) utilizó radiación  $\text{Cu}_{K\alpha}$  con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , un voltaje de 40 kV, una intensidad de 30 mA y un tamaño de paso de 0.02 en el intervalo  $0.5 < 2\theta < 5$  y de 0.04 en el intervalo  $5 < 2\theta < 70$ , y un tiempo de medida para cada barrido de 0.6 s.



**Fig. 2.3.** Difractómetro Bruker D8 DISCOVER para análisis de polvos.

#### 2.2.4. Análisis de muestras por espectroscopía Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en breve tiempo información química y estructural de casi cualquier material, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material, al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de preparación alguna y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

Este tipo de análisis se realizó mediante un espectrofotómetro marca HORIBA-JOBIN YVON, modelo LabRAM-HR, usando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm (Fig. 2.4). Las muestras fueron colocadas en un portaobjetos sin ningún tipo de tratamiento especial, sólo fueron presionadas para tener una superficie uniforme antes de hacer incidir la radiación electromagnética.



**Fig. 2.4.** Espectrofotómetro HORIBA-JOBIN YVON LabRAM-HR.

### 2.2.5. Análisis de muestras por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es una importante característica de materiales semiconductores, que determina su posible aplicación en campos como la catálisis y la optoelectrónica.

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda entre 190nm y 800nm.

En el caso de muestras sólidas como los catalizadores heterogéneos, una medición de reflectancia difusa resulta particularmente útil para su caracterización. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra sólida.

El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, conviniendo como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizado (generalmente  $\text{BaSO}_4$ ). El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas.

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno electrónico de las especies metálicas u orgánicas presentes en un material, siempre que exhiban transiciones electrónicas entre niveles que difieran por energías del mismo orden que corresponde a la radiación electromagnética UV y/o Vis. La información recabada en los espectros de absorción en la región UV, es utilizada para determinar el ancho de la banda prohibida de un material sólido.

En nuestro caso, todas las muestras se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro de amplio intervalo marca Varian-Agilent, modelo CARY 5000 (Fig. 2.5), dotado con accesorio para análisis de reflectancia difusa DRA-CA-301 (esfera de integración) y un portamuestras para sólidos; las muestras no fueron sometidas a tratamiento especial antes del análisis.



**Fig. 2.5.** Espectrofotómetro UV-Vis Varian CARY 5000.

### **2.2.6. Análisis de muestras por fisisorción de N<sub>2</sub>.**

La caracterización textural de los materiales, es decir, la determinación de superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, se realizó midiendo las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (a su temperatura de ebullición) de cada uno de los materiales. Para este fin se utilizó un analizador de fisisorción Autosorb-1-C/MS de Quantachrome Instruments (Fig. 2.6) y el cálculo de dichas propiedades de textura fue realizado esencialmente mediante los métodos estándar BET y BJH. En una corrida típica, una muestra del sólido de 30-40 mg se cargó en una celda de fisisorción, la cual se conecta a uno de los puertos de

preparación donde el material se desgasificó a 200 °C bajo condición de vacío. Pasada la prueba de desgasificación, la celda con su contenido se conecta a la estación de análisis, donde se midió el volumen de nitrógeno adsorbido (a su temperatura de ebullición) como función de una presión relativa, cuyos valores son predeterminados; al aumentar o disminuir el valor de la presión relativa, se obtienen las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para el material analizado.



**Fig. 2.6.** Analizador automatizado para fisisorción y quimisorción, Autosorb-1C-MS.

### **2.2.7. Análisis de la reactividad química superficial de los materiales silíceos sintetizados.**

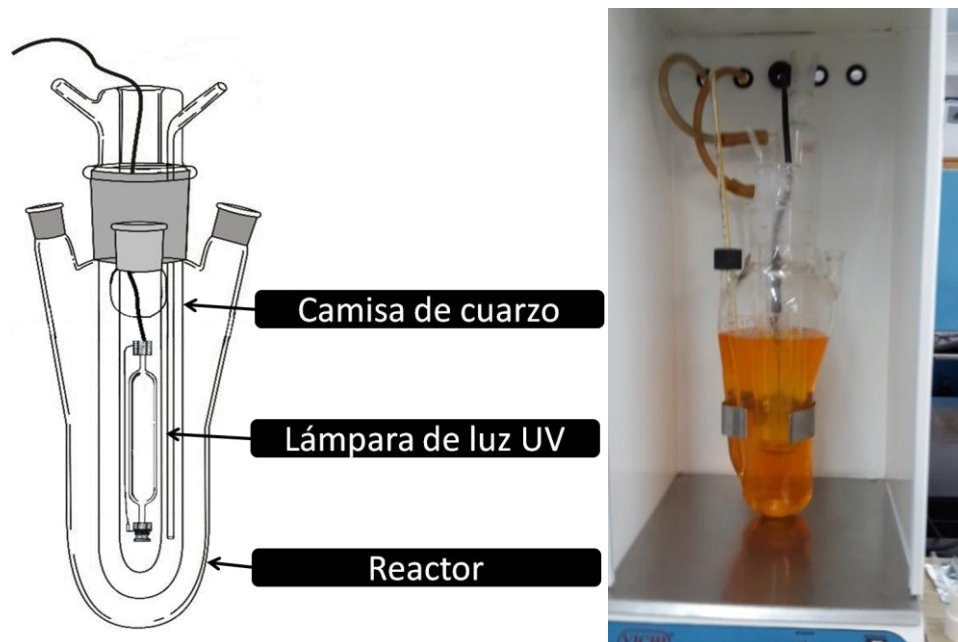
A fin de evaluar la reactividad química de los materiales silíceos sintetizados, sus propiedades catalíticas fueron probadas en la fotodegradación de compuestos orgánicos seleccionados como modelos de contaminantes frecuentemente encontrados en aguas residuales o en mantos freáticos.

Para esta finalidad las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor para fotocatalisis (Fig. 2.7), dotado de una lámpara UV de Hg (300 W) que irradia preferencialmente en el intervalo espectral UV cercano.

En una corrida típica el vaso del reactor se cargó con 500 mL de solución acuosa del contaminante modelo seleccionado y se añadieron 50 mg del material a probar bajo condición de agitación magnética.

En seguida se cerró el gabinete del reactor y se mantuvo la agitación del contenido durante 30 min, a fin de saturar la superficie del material con el adsorbato y en condición de obscuridad. Finalmente, se encendió la lámpara del reactor para iniciar la irradiación de la solución acuosa con el contaminante modelo.

Periódicamente se retiraron alícuotas de dicha solución, para medir cualquier cambio en la concentración del contaminante modelo mediante análisis por espectroscopia UV-Vis. Cada una de las pruebas catalíticas también fue realizada en presencia y en ausencia de  $H_2O_2$  como agente oxidante.



**Fig. 2.7.** Reactor para fotoquímica y fotocatalisis.

Después de haber probado la fotoactividad de todos los materiales estudiados en la degradación del colorante, se seleccionó el material más activo para llevar a cabo pruebas de degradación con dos herbicidas comerciales cuyo uso ha sido prohibido en algunos países, pero que en otros (incluso en aquellos donde está prohibido) se siguen empleando extensamente, el ácido (2,4-diclorofenoxi)acético y la 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, conocidos comúnmente como “2,4-D” y “Diuron”, respectivamente.

# CAPÍTULO III

Resultados y Discusión

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis por fisisorción de N<sub>2</sub>.

El hecho de que la energía potencial de una molécula gaseosa, disminuya en las cercanías de la superficie de un sólido, implica que la concentración del gas será mayor sobre ella que en el propio gas, es decir, que el gas se habrá adsorbido. Con ello, la cantidad adsorbida no se limitará a una sola capa, en la que se produce un mínimo de energía potencial de adsorción, sino que irá aumentando conforme lo haga la presión del sistema y si existen mesoporos en el sólido, acabará produciéndose el fenómeno de condensación capilar.

La cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado. Esto significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Sí un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones.

Estas son las razones fundamentales de porqué la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información valiosa acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato y en el volumen de los poros.

La adsorción física de gases y vapores constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la textura de adsorbentes y catalizadores de todo tipo; en comparación, otras técnicas resultan limitadas y

costosas. La determinación de la textura de un sólido, implica la medición de tres propiedades generales: superficie específica, volumen de poro y distribución del tamaño de poro. Estas tres propiedades permiten establecer la cualidades de la estructura porosa (porosidad) propia de cada adsorbente y su capacidad de adsorción.

Para la determinación experimental del área superficial de un adsorbente o catalizador, se recurre al proceso de adsorción de un gas, generalmente nitrógeno a su temperatura de ebullición. La isoterma de adsorción se determina volumétrica o gravimétricamente: en un sistema volumétrico, la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases, a partir de la presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción.

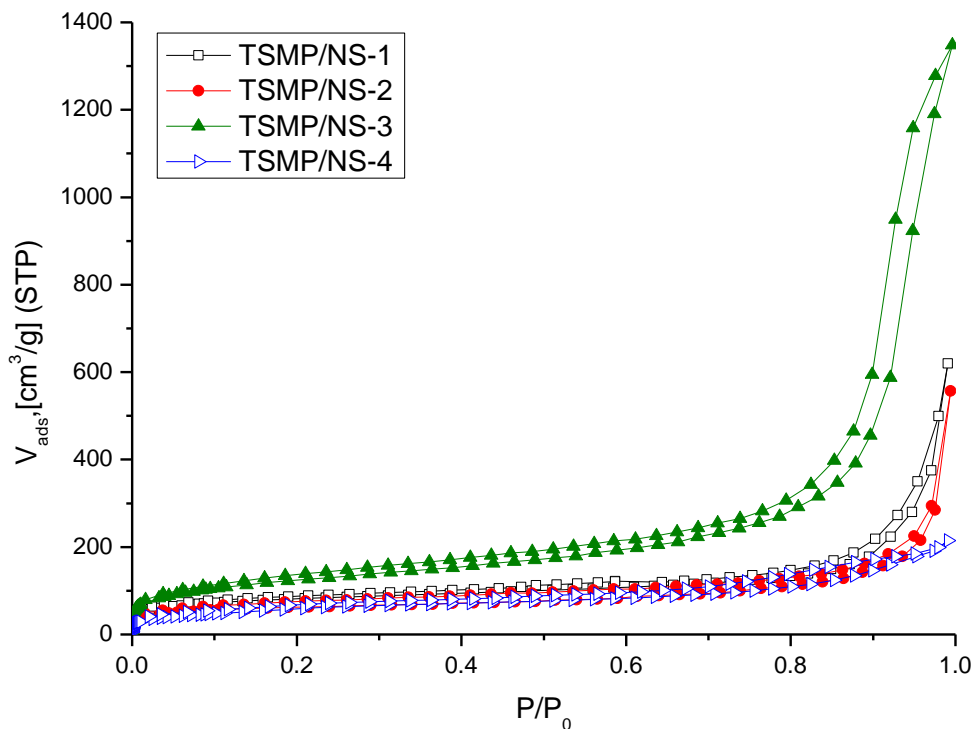
En el sistema gravimétrico, se mide directamente la ganancia de peso experimentado por la muestra como consecuencia de la adsorción. En cualquier caso la representación de la cantidad adsorbida en función de la presión de equilibrio produce el gráfico de una curva isoterma.

A continuación se presentan los resultados sobre adsorción de nitrógeno obtenidos para los materiales estudiados en este trabajo.

### **3.1.1. Materiales tipo TSMP/NS y TWSMP/NS.**

En la Fig. 3.1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los materiales TSMP/NS-1, 2, 3 y 4. Las isotermas de adsorción determinadas experimentalmente para estos materiales son de Tipo IIb con un punto B poco definido, lo cual hace que parezcan cercanas a isotermas de Tipo Ib hasta la región de presión media. Estas características de las isotermas de adsorción para los materiales TSMP/NS-1, 2 y 4, sugieren que se trata de materiales con sistema de microporos grandes (supermicroporos), acompañados de una cierta población de poros aún más grandes (mesoporos), que son los últimos en llenarse

con el adsorbato a alta presión [113]. La isoterma de adsorción para el material TSMP/NS-3 tiene más características de Tipo IIb, lo cual sugiere que el material es poco poroso con meso y macroporosidad. De acuerdo con el incremento en la adsorción que se observa en la región de alta presión, el tamaño de estas poblaciones de mesoporos deben variar en el orden: TSMP/NS-3 > TSMP/NS-1 > TSMP/NS-2 > TSMP/NS-4, que es el mismo en que debe variar la capacidad de adsorción de dichos materiales; de acuerdo con las estrategias planeadas para la síntesis de estos materiales, se esperaba que resultaran esencialmente mesoporosos.



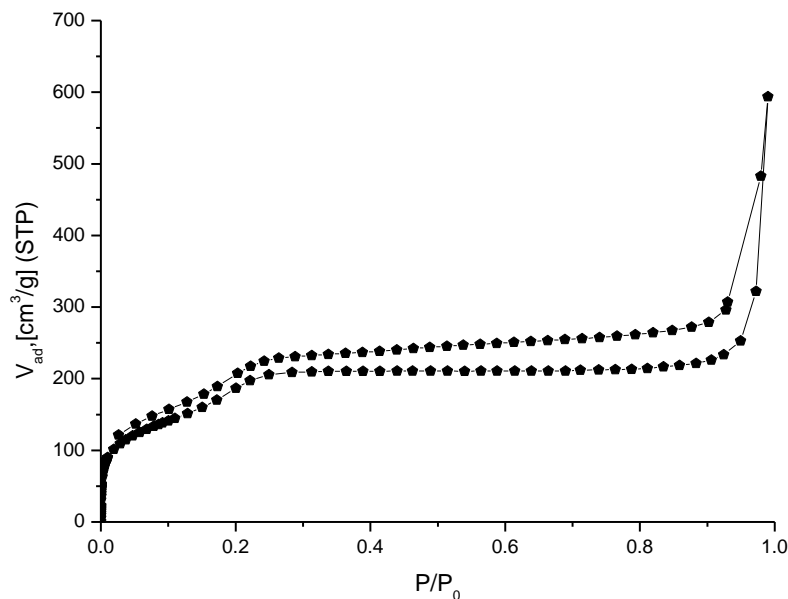
**Fig. 3.1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de: A) TSMP/NS-1, B) TSMP/NS- 2, C) TSMP/NS-3 y D) TSMP/NS-4.

En general, los materiales TSMP/NS-1, 2, 3 y 4 fueron preparados del mismo modo. Sin embargo, para fabricar la capa de sílice mesoporosa dopada con 1 % de Ti sobre los núcleos de sílice no porosa, se probaron mezclas reaccionantes de diferente composición molar, así como algunas variantes en la adición de reactivos, velocidad de mezclado, tiempo de mezclado y tiempo de maduración.

Concediendo que en la primera parte de la síntesis se lograron formar los núcleos de sílice no porosa, la forma de las isotermas de adsorción-desorción, la forma y tamaño de sus ciclos de histéresis y los volúmenes totales adsorbidos de nitrógeno (Fig. 3.1), sugieren que aquellas diferencias en composición y condiciones de síntesis, produjeron resultados diferentes en el tamaño y estructura de la capa de sílice dopada porosa, que se intentó fabricar en la segunda parte de la síntesis para los diferentes materiales.

Esto es, si en la primera parte de la síntesis se obtuvieron núcleos no porosos de sílice, las isotermas de adsorción presentadas en la Fig. 3.1 sugieren que dichos núcleos fueron recubiertos por una fase porosa (sílice dopada) relativamente desarrollada en la segunda parte de la síntesis.

Según los rasgos de las isotermas de adsorción presentadas en la Fig. 3.1 y los rasgos estructurales conocidos de los materiales a los que se asocian este tipo de isotermas, se podría concluir que la población de mesoporos se hace más importante en el caso de TSMP/NS-3, ya que su isoterma de adsorción muestra el más prolongado y significativo incremento de la adsorción de nitrógeno en todo el rango de presión relativa.



**Fig. 3. 2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el material TSMP/NS-5.

En contraste con los materiales anteriormente mencionados, la isoterma de adsorción Tipo IV obtenida para el material TSMP/NS-5 evidencia claramente su naturaleza mesoporosa (Fig. 3.2). De acuerdo con esta isoterma, la estrategia de síntesis seguida para la preparación de dicho material parece haber dado mejor resultado, ya que por sus características se puede inferir que la naturaleza mesoporosa de la cubierta sobre los núcleos sólidos de TSMP/NS-5 quedó mejor definida. No obstante, la pequeña altura del escalón indicativo del llenado de la mesoporosidad por condensación capilar, también es indicativo de que la población de mesoporos y la capa de sílice dopada mesoporosa no fueron muy desarrolladas. Como en el caso de las isothermas de adsorción para los materiales TSMP/NS-1, 2, 3 y 4, la isoterma de TSMP/NS-5 también muestra incrementos de adsorción en las regiones de baja y alta presión, que son característicos de la presencia de microporos y mesoporos grandes.

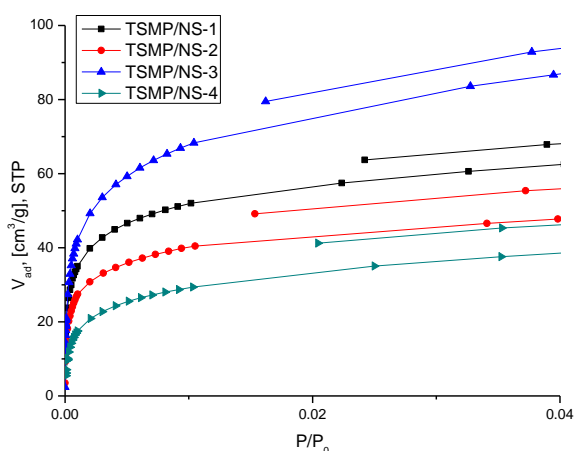
Aunque las isothermas de adsorción-desorción de todos los materiales TSMP/NS tienen rasgos que pueden ser asociados a ciertas características estructurales de los mismos, según el conocimiento experimental acumulado, también es cierto que presentan otros que no son usuales en isothermas de Tipo I y Tipo IV, particularmente en lo que se refiere al ciclo de histéresis.

En efecto, una característica común de las isothermas de adsorción-desorción de todos los materiales del tipo TSMP/NS es que no son reversibles, reflejo de un fenómeno de histéresis en el que la adsorción y desorción de un mismo volumen de adsorbato ocurre a diferentes presiones relativas. Usualmente esta irreversibilidad se observa dentro de cierto intervalo de presión relativa (0.42-0.50), dando lugar a la formación de un *ciclo de histéresis* típico. En estos términos, una característica poco usual de las isothermas de los materiales de tipo TSMP/NS, es que la histéresis se produce a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas.

En general, los ciclos de histéresis se relacionan con la mesoporosidad de adsorbentes o catalizadores y con condensación capilar. Sin embargo, esto no significa que siempre que ocurran estos fenómenos, la isoterma de adsorción deba ser de Tipo IV. El fenómeno de condensación capilar no se debe a la estructura de un material particular, sino a alguna característica general de muchos sólidos.

Los tipos de ciclos de histéresis dependen de las características de la estructura mesoporosa de un sólido (adsorbente o catalizador) y es usual que, además de continuos, cierren a un valor de presión relativa característico para cada adsorbato. Para el nitrógeno a 77 K los ciclos de histéresis cierran en el intervalo 0.42-0.50 de presión relativa, pero nunca por debajo [114].

Sin embargo, hay casos en los que el ciclo no cierra aún a presiones relativas bastante bajas, dando lugar a un fenómeno especial conocido como “*histéresis a baja presión*”. Este tipo de fenómeno ocurre precisamente con todos los materiales TSMP/NS-1, 2, 3 y 4, cuyos ciclos de histéresis permanecen abiertos hasta la región de baja presión relativa, como puede verse con detalle en la Fig. 3.3.



**Fig. 3.3.** Detalle de la no cerradura de los ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para los materiales TSMP/NS.

Comparando con la clasificación IUPAC, las isotermas de adsorción-desorción de los materiales TSMP/NS-1 y 2, exhiben ciclos de histéresis del Tipo H3 que se asocian a distribuciones de poro no uniformes. El material TSMP/NS-3 exhibe un ciclo cercano al Tipo H1 y TSMP/NS-4 uno con características del Tipo H2, los cuales se asocian a poros cilíndricos de tamaño uniforme y a poros tipo botella no uniformes, respectivamente. Finalmente, el material TSMP/NS-5 exhibe un ciclo de histéresis que por su estructura horizontal recuerda al Tipo H4, que se asocia a poros estrechos tipo rendija y distribución de tamaño uniforme.

Un resultado relevante de estas mediciones, es que en todos los casos mencionados los ciclos de histéresis permanecen abiertos aún a muy bajas presiones relativas. El no cierre de un ciclo de histéresis aún a bajas presiones puede utilizarse para diagnosticar la presencia de ciertas características estructurales de los sólidos [115]. Según la evidencia experimental la histéresis a baja presión se asocia con distorsiones en la estructura porosa de ciertos sólidos, lo cual provoca cambios en el comportamiento del sólido frente a la adsorción.

Muchos autores coinciden en que este fenómeno se produce por intercalación de moléculas de adsorbato entre la estructura del sólido adsorbente. McDermont y Arnell [116] sugirieron que a altas presiones relativas el grado de hinchamiento intercrystalino, puede ser suficientemente grande como para hacer que se abran espacios que antes estaban cerrados, de forma que las moléculas del adsorbato se quedan atrapadas sin poder salir hasta presiones relativamente bajas; Everett y McEnaney [115,117] han desarrollado modelos más realistas para explicar este fenómeno, basados en consideraciones termodinámicas. De cualquier modo, parece lógico considerar que las pequeñas moléculas de adsorbato se pueden intercalar fácilmente, mientras que las de mayores dimensiones requieren una energía mucho mayor que la energía de adsorción para intercalarse en la estructura del material.

Por tanto, cabe esperar que la histéresis a baja presión se produzca para moléculas de adsorbato de un tamaño parecido al de los poros o de sus entradas, los cuales se pueden abrir como consecuencia de un cambio estructural; de hecho, se ha propuesto que durante el llenado de microporos puede ocurrir una contracción por efecto de las moléculas de adsorbato. Ya que los microporos se llenan a bajas presiones relativas, los cambios dimensionales en ciertos sólidos con estructuras microporosas parecen estar caracterizados por una contracción inicial, seguida de una expansión a mayores presiones relativas [118].

En suma, por un lado el tamaño y forma del ciclo de histéresis depende de la magnitud de la condensación capilar en los mesoporos de un sólido, mientras

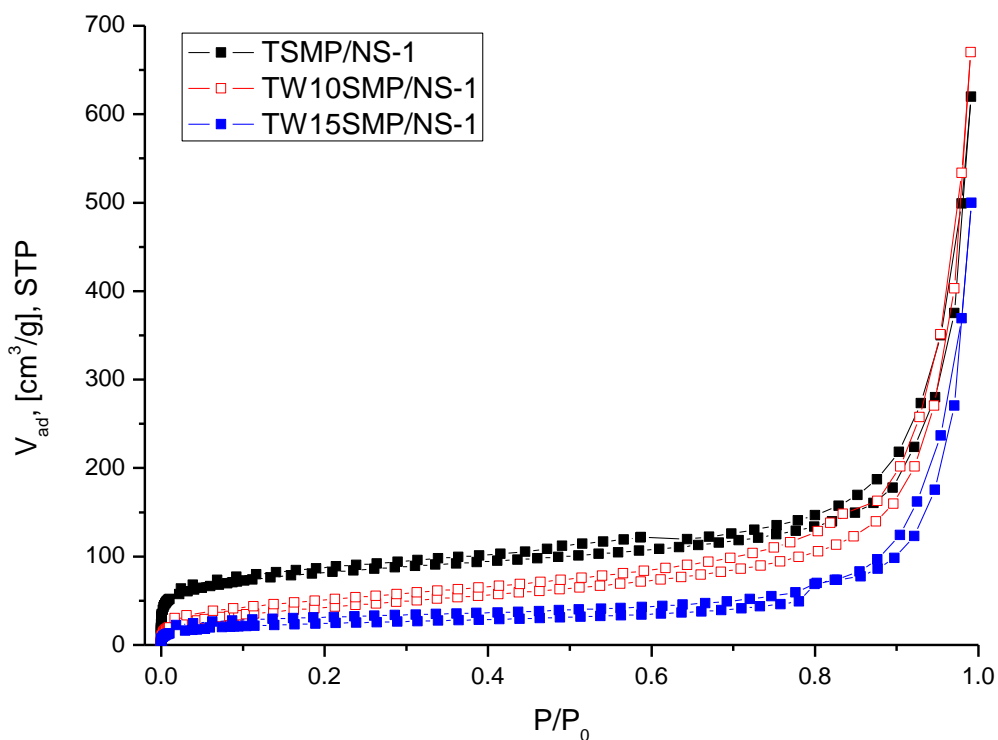
que la histéresis a baja presión parece un fenómeno frecuente en sólidos microporosos, como resultado de deformaciones estructurales inducidas por el adsorbato durante el proceso de adsorción.

A partir de los datos de adsorción obtenidos para el grupo de sílices dopadas tipo TSMP/NS y aplicando las ecuaciones estándar de Bruenauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH), se calcularon los valores correspondientes a propiedades de textura como superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro. Los valores de estas propiedades se presentan en la Tabla 3.1 y parecen avalar las consideraciones realizadas anteriormente al analizar las características de las isothermas de adsorción-desorción y de los ciclos de histéresis de los materiales de tipo TSMP/NS.

A la par que la caracterización textural de estos materiales, se realizó la prueba de su posible actividad fotocatalítica en la degradación del colorante comercial conocido como Naranja II, en solución acuosa y bajo irradiación con luz UV. Con base en estas pruebas, se decidió seleccionar dos de los materiales del tipo TSMP/NS, la sílice dopada TSMP/NS-1 que resultó la más activa y a la sílice dopada TSMP/NS-5 que resultó con la mayor superficie específica (casi el doble que TSMP/NS-1), para obtener nuevos materiales mediante técnica postsíntesis:

- a) variando la carga de titanio y estudiar el efecto en la fotoactividad de TSMP/NS-1, e
- b) introduciendo tungsteno como segundo dopante y estudiar su posible efecto promotor sobre la carga de titanio en TSMP/NS-5.

De este modo se obtuvieron los materiales TW10SMP/NS-1 y TW15SMP/NS-1, cuyas isothermas de adsorción-desorción se muestran en la Fig. 3.4, junto con las isothermas de adsorción-desorción para el material padre TSMP/NS-1.

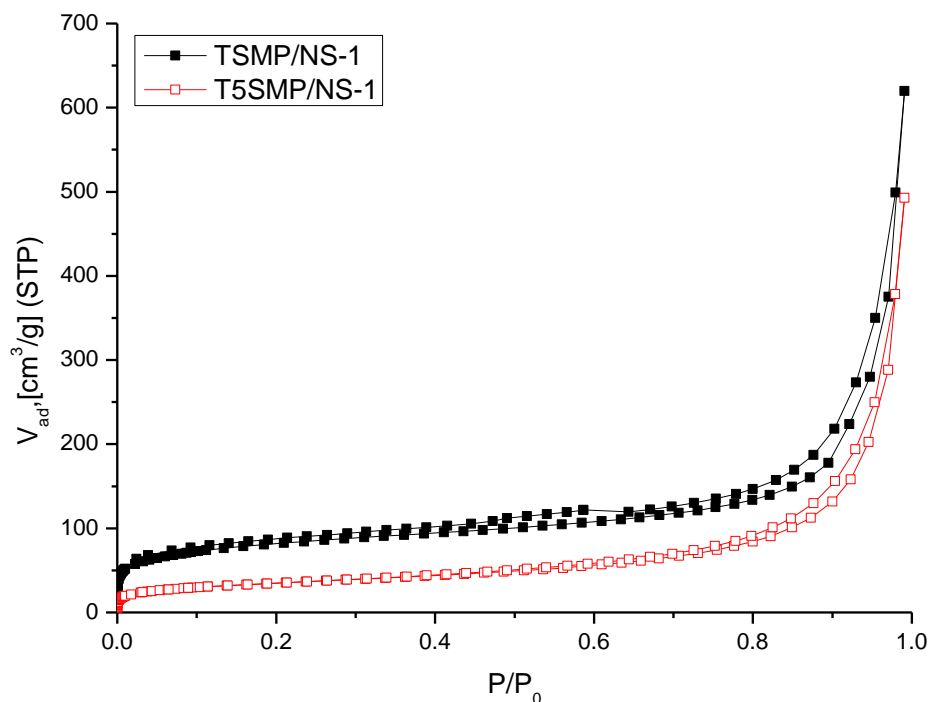


**Fig. 3.4.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para el material padre TSMP/NS-1 y los materiales obtenidos al doparlo con cargas de 10 y 15 % en tungsteno.

Como puede observarse, el mayor efecto producido al incorporar alta carga de tungsteno por técnica postsíntesis es una notable disminución del área superficial, probablemente debido al bloqueo de las bocas de una parte del sistema de mesoporos que sólo dejó despejados a los de mayor tamaño. Un efecto extremo producido al incorporar la mayor carga de tungsteno (15 %) es el estrechamiento (constricción) del diámetro en el interior de cierta fracción de mesoporos, lo cual da lugar a la formación de dos estrechos ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción-desorción del material TW15SMP/NS-1 y que su isoterma de adsorción tenga rasgos del Tipo Ib.

Como se infiere de las isothermas de adsorción y confirma el cálculo BET, las superficies específicas de estas sílices dopadas disminuyen en el orden TSMP/NS-1 > TW10SMP/NS-1 > TW15SMP/NS-1 (ver Tabla 3.1).

La sílice TSMP/NS-1 también fue utilizada como material padre, para obtener por incorporación postsíntesis otro material con una carga de titanio del 5% en peso que fue denominado T5SMP/NS-1. En la Fig. 3.5 se muestran las isothermas de adsorción-desorción para estos dos materiales, observándose que la incorporación adicional de óxido de titanio también provocó una drástica disminución del área superficial, debido al posible bloqueo de parte de la porosidad.



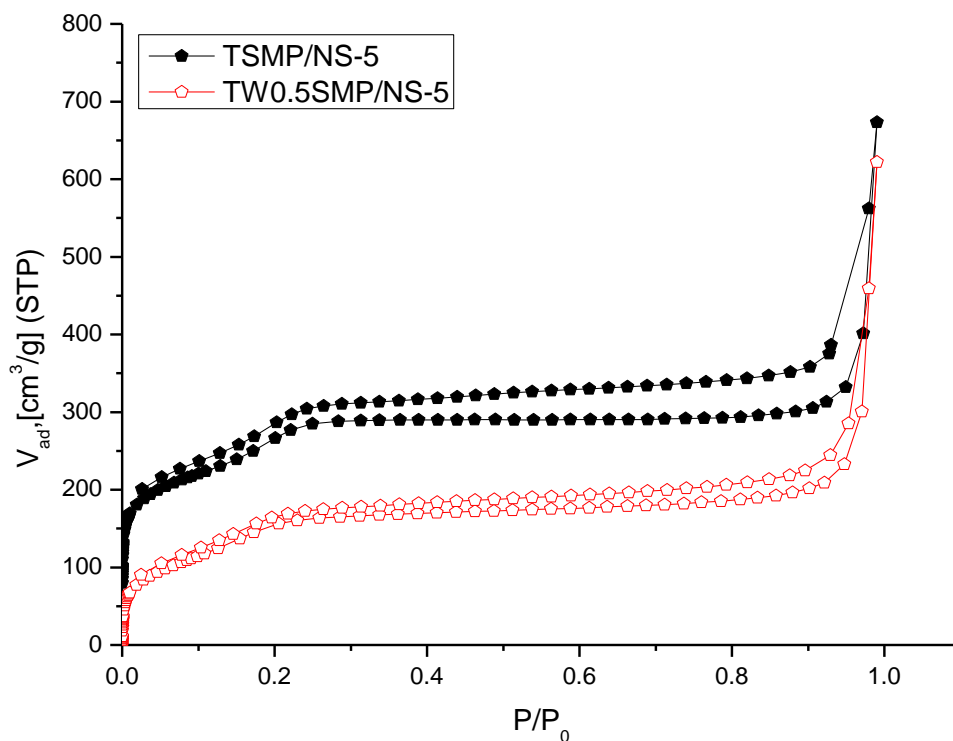
**Fig. 3.5.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para TSMP/NS-1 y para el material derivado T5SMP/NS-1.

Así también, las isotermas de adsorción-desorción de T5SMP/NS-1 son casi reversibles, como reflejo de una mayor uniformidad en el tamaño de los poros; sin embargo, se observa claramente que persiste la presencia de una importante fracción de poros grandes como en el material padre.

Finalmente, la Fig. 3.6 muestra las isotermas de adsorción-desorción para la sílice TW0.5SMP/NS-5, obtenida al injertar por técnica de impregnación postsíntesis al material padre TSMP/NS-5, con una pequeña carga extra de 0.5 % de tungsteno (en forma de  $WO_3$ ); la magnitud de esta carga fue considerada después de conocer el detrimento en las propiedades texturales de la sílice, al introducir cargas mayores de 10 y 15 % en peso de tungsteno.

La comparación entre las isotermas de adsorción-desorción de estos dos materiales pone de manifiesto una moderada disminución en la capacidad de adsorción y en superficie específica, reflejo de la casi desaparición del escalón en la isoterma Tipo IV de TW0.5SMP/NS-5 (casi una transición a isoterma de adsorción de Tipo IIb), así como una homogenización a tamaño de mesoporo más pequeño, lo cual se refleja en el estrechamiento de la histéresis.

Como es sabido, la altura del escalón característico en isotermas de Tipo IV se asocia con la cantidad de mesoporos y la estreches del intervalo de presiones relativas en que crece este escalón se asocia con la uniformidad en su forma y tamaño [119]; cabe hacer notar que las isotermas de TSMP/NS-5 y de TW0.5SMP/NS-5 tampoco cierran aún a baja presión.



**Fig. 3.6.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el material padre TSMF/NS-5 (desplazada por  $79.4 \text{ cm}^3$  para evitar solapamiento) y para el material derivado TW0.5SMF/NS-5.

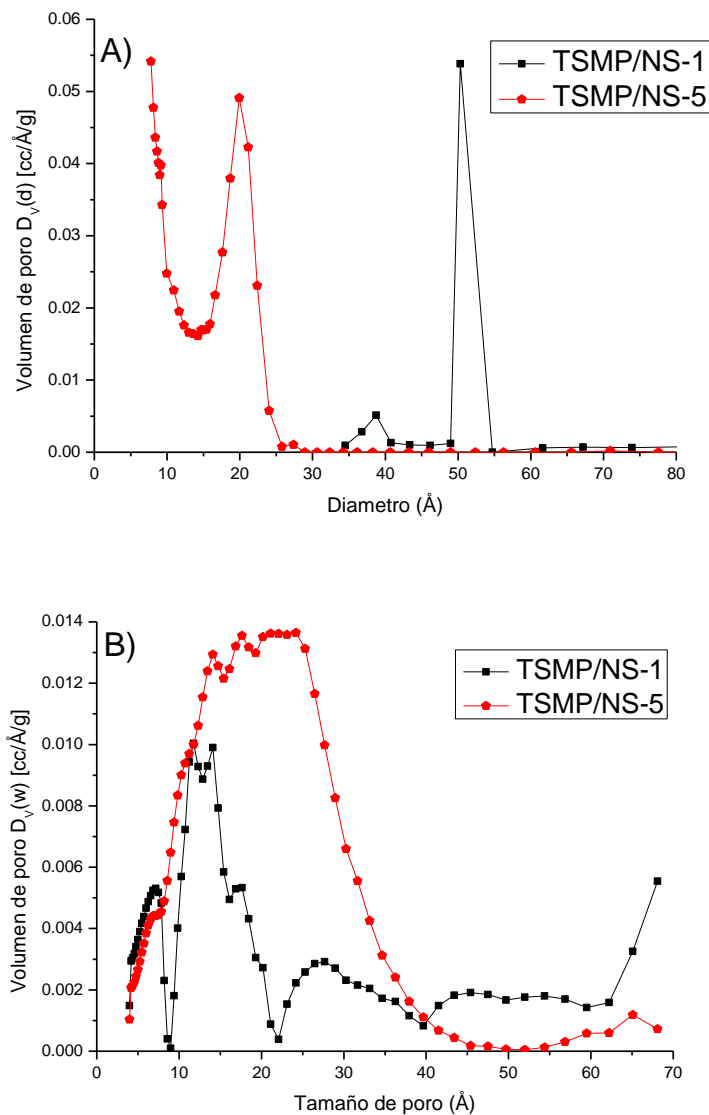
En la Tabla 3.1 se resumen los valores de las propiedades que caracterizan la naturaleza micro y mesoporosa de todos los materiales sintetizados, calculados aplicando los modelos BET, BJH y por el método basado en la teoría de funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Los valores de superficie específica en esta tabla muestran el efecto bien conocido de la incorporación de dopantes metálicos por el método de impregnación con un promotor y su posterior oxidación a alta temperatura; la excepción la hacen la sílice particulada pura SMP/NH-2 y el material derivado T5SMP/NH-2, que serán considerados más adelante.

**Tabla 3.1.** Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	$A_{SB}$ [m <sup>2</sup> /g]	$C_B$	$A_{SL}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{ext}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{mic}$ [m <sup>2</sup> /g]	$W_{ot}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\Sigma}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{BJH}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_P$ Å	$D_{BJH}$ Å	$D_{DFT}$ Å
TSMP/NS-1	300.3	151.2	712.3	139.0	161.3	0.06669	0.580	1.085	77.27	6.657	11.76
TW10SMP/NS-1	158.4	50.81	575.5	150.7	7.712	0.00140	0.623	1.019	157.4	231.9	27.69
TW15SMP/NS-1	86.61	196.9	302.8	51.16	35.46	0.01537	0.418	0.816	193.2	13.26	14.086
T5SMP/NS-1	124.3	130.0	126.1	106.7	17.52	0.00713	0.446	0.784	143.6	8.823	65.098
TSMP/NS-2	227.2	195.7	586.7	149.6	77.56	0.01788	0.440	0.965	77.53	6.867	11.763
TSMP/NS-3	450.7	95.80	1556	376.0	74.68	0.02551	1.842	2.267	163.5	6.673	14.086
TSMP/NS-4	218.5	52.89	540.2	104.6	113.9	0.05066	0.295	0.257	54.06	25.83	14.086
TSMP/NS-5	614.7	80.81	939.3	614.7	-	-	0.498	1.224	32.42	5.698	17.643
TW0.5SMP/NS-5	523.6	54.29	939.3	53.75	469.9	0.2329	0.462	1.224	35.52	5.698	17.643
TSMP/NH-1	790.3	61.39	1872	132.9	657.4	0.4363	0.858	2.339	43.42	6.660	26.459
T5SMP/NH-1	733.5	74.62	693.4	157.3	576.2	0.3621	0.790	1.830	43.12	7.332	26.459
SMP/NH-2	50.26	914.3	79.25	50.26	-	-	0.115	0.242	91.07	7.336	65.098
T5SMP/NH-2	141.5	96.46	139.8	71.82	69.68	0.1357	0.257	0.328	72.76	5.752	65.098

$A_{SB}$ = Superficie específica BET;  $C_B$ = Constante BET;  $A_{SL}$ = Superficie específica Langmuir;  $A_{ext}$ = Superficie externa por método t;  $A_{mic}$ = Superficie de microporo por método t;  $W_{ot}$ = Volumen de microporo por método t;  $V_{\Sigma}$ = Volumen total;  $V_{BJH}$ = Volumen por BJH;  $D_P$ = Diámetro promedio de poro;  $D_{BJH}$ = Diámetro por BJH;  $D_{DFT}$ = Diámetro por DFT.

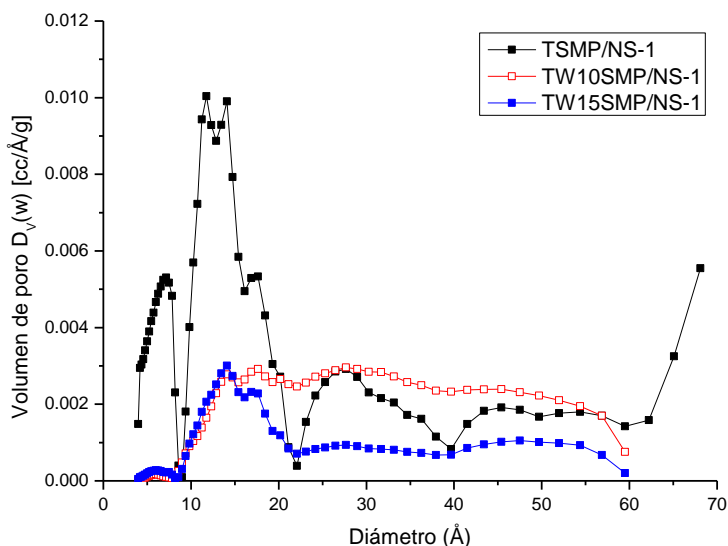
En la Fig. 3.7 se muestran las distribuciones de tamaño de poro calculadas por el método estándar BJH y DFT, para los materiales TSMP/NS-1 y TSMP/NS-5 tomados como materiales de referencia (materiales padre).



**Fig. 3.7.** Distribuciones de tamaño de poro calculadas: (A) por método BJH, y (B) por método DFT.

Los resultados de la Fig. 3.7 parecen congruentes con lo que muestran las correspondientes isotermas de adsorción para dichos materiales. Según las magnitudes de volumen de poro consideradas como función del tamaño de poro, el cálculo de la distribución de tamaño de poro por método BJH indica que TSMP/NS-1 es un material con sistema reducido de mesoporos (isoterma Tipo IIb, para sólido poco poroso) y TSMP/NS-5 como un material mesoporoso (isoterma Tipo IV) pero con cierta componente de microporosidad. El cálculo de la distribución de tamaño de poro por el método DFT parece más congruente con las características de las isotermas de adsorción-desorción de estos materiales, en las regiones de baja y alta, según se discutió líneas arriba.

De las distribuciones de tamaño de poro presentadas en la Fig. 3.8 también se puede concluir que los materiales correspondientes son muy poco porosos, con mesoporos relativamente grandes y con una componente microporosa, que concuerdan con las características de las isotermas, antes y después de presión media.

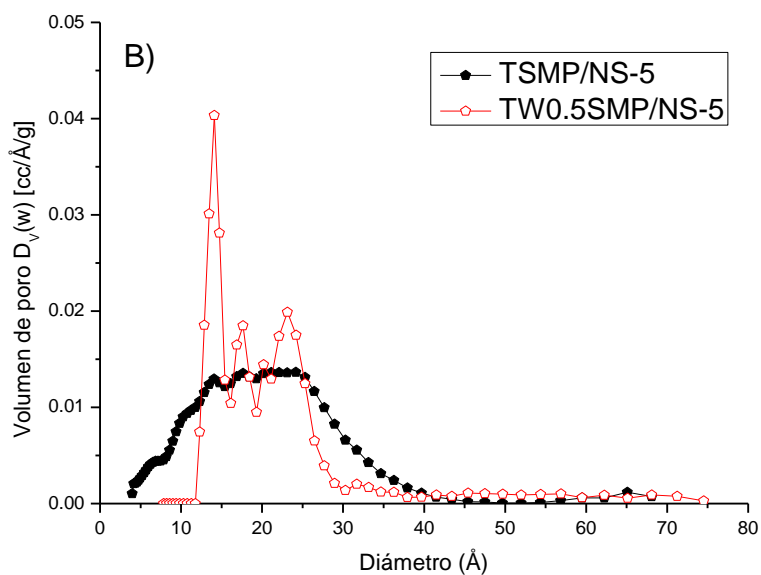
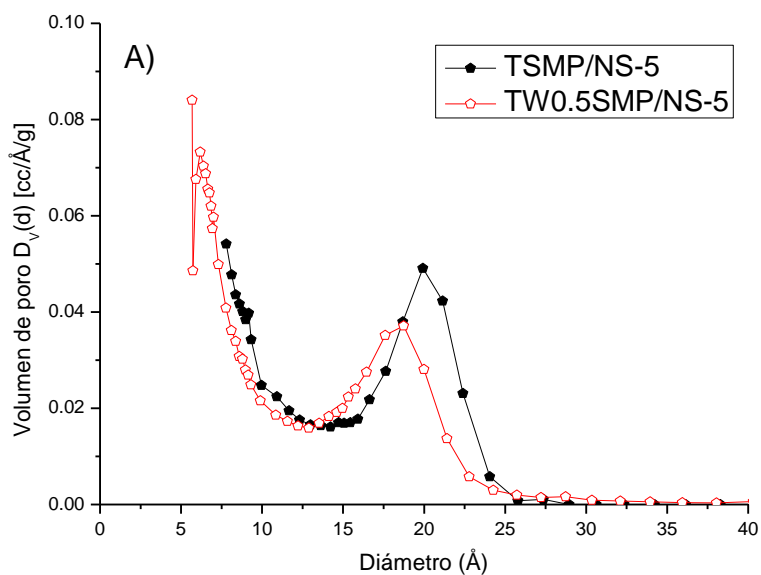


**Fig. 3.8.** Distribuciones de tamaño de poro obtenidas por método DFT para el material padre TSMP/NS-1 y sus derivados dopados con tungsteno.

Observando los resultados de la Fig. 3.8, se puede pensar que más que la incorporación de átomos de tungsteno a una matriz de  $\text{SiO}_2$ , lo que produjo la impregnación con la fuente de tungsteno y su posterior oxidación, fue la deposición de una capa de  $\text{WO}_3$  que prácticamente cubrió la incipiente porosidad en las partículas originales del material padre, obteniéndose partículas con una superficie prácticamente abierta en el caso de TW10SMP/NS-1 y un material con porosidad reducida de dimensiones micro y meso en el caso de TW15SMP/NS-1. Esta última operación produjo una marcada reducción del área superficial de estos materiales (casi 50 y 90 %, respectivamente), en comparación con el material padre, y probablemente una drástica reducción del número de átomos de titanio expuestos en la superficie de las partículas.

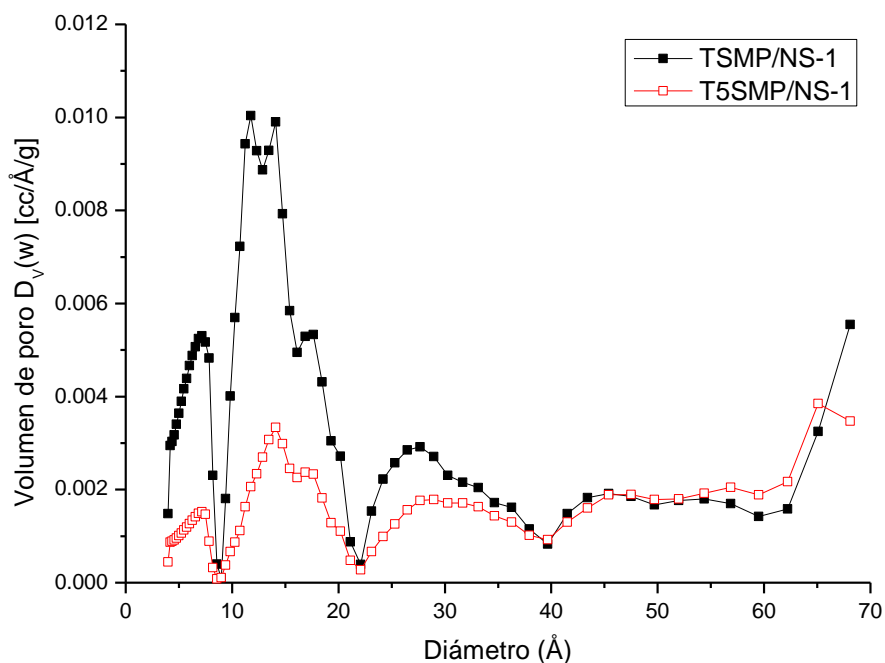
Como muestran los resultados de la Fig. 3.9, en concordancia con las isotermas de la Fig. 3.6, la baja carga del dopante tungsteno redujo la porosidad y con ello la superficie específica del material TW0.5SMP/NS-5, en comparación con el material padre. Sin embargo, puesto que las isotermas de TW0.5SMP/NS-5 todavía recuerdan las isotermas del material padre TSMP/NS-5, cabe esperar que la carga del dopante bien pudo haberse distribuido bastante homogéneamente sobre la superficie interna y externa de las partículas del material padre, preservándose un buen grado de la estructura de poro original.

Las distribuciones de tamaño de poro mostradas en la Fig. 3.9, apoyan esta última suposición, la reducción de la porosidad y del tamaño de poro, preservando el ligero carácter mesoporoso (Fig. 3.6).



**Fig. 3.9.** Distribución de tamaño de poro calculada por métodos: (A) BJH y (B) DFT, para los materiales TSMP/NS-5 y TW0.5SMP/NS-5.

De manera similar a lo discutido para los materiales basados en TSMP/NS-1, los resultados de la distribución de poro mostrados en la Fig. 3.10 corroboran lo que muestran las isotermas de la Fig. 3.5. Más allá de la reducción en la superficie específica como resultado del dopado, la incipiente estructura de poro conserva los rasgos de aquella en el material padre, es decir, los rasgos de materiales poco porosos, con mesoporos algo grandes y con microporos cuya presencia podría explicar el cierre de la histéresis hasta muy baja presión.



**Fig. 3.10.** Distribución de tamaño de poro para los materiales TSMP/NS-1 y T5SMP/NS-1, calculadas por método DFT.

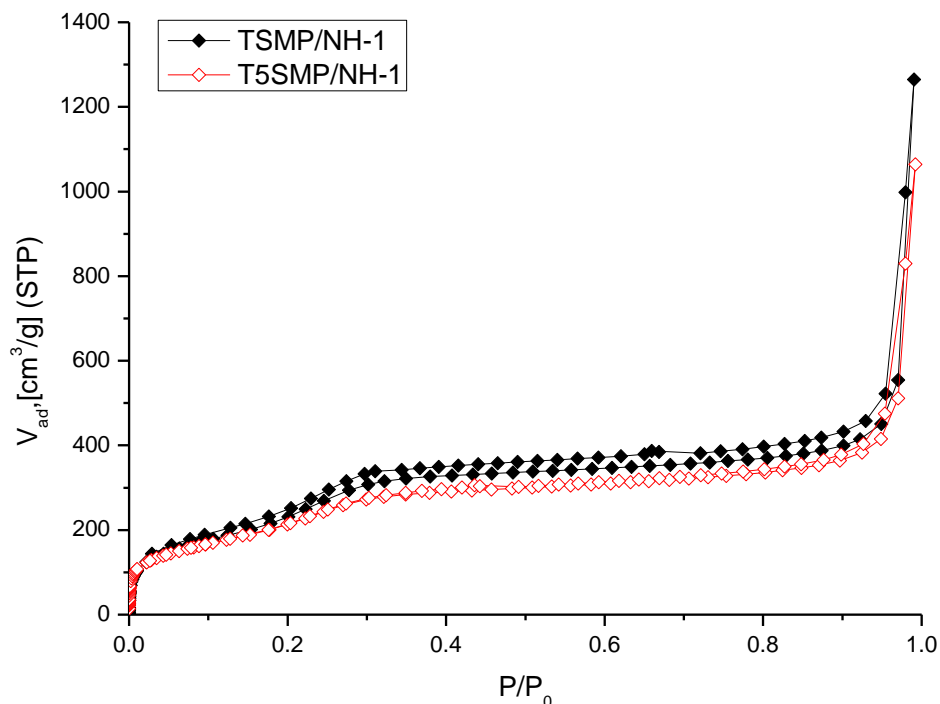
### 3.1.2. Materiales tipo TSMP/NH.

Otro objetivo de trabajo fue la síntesis de sílices particuladas de gran área constituidas de partículas esféricas huecas, dopadas con un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) para ser utilizadas como fotocatalizadores. Para tal fin, se intentaron dos estrategias de síntesis:

- a) generar una capa de sílice mesoporosa, fabricada por método hidrotérmico asistido por agente estructurante, sobre un núcleo plantilla obtenido por una reacción de polimerización, y
- b) generar una capa de sílice mesoporosa, fabricada a través de una reacción interfacial sol-gel, sobre gotitas-plantilla en una emulsión de naturaleza acuosa-orgánica.

En el primer caso el núcleo plantilla se eliminó por calcinación y en el segundo mediante un proceso de lavado o extracción por solvente. En ambos casos el material de sílice fue dopado con Ti por técnica postsíntesis, impregnando con una fuente de titanio (isopropóxido de titanio) y calcinando en flujo de aire para incorporar al titanio como  $\text{TiO}_2$  (5 % teórico) a la matriz de las partículas de  $\text{SiO}_2$ .

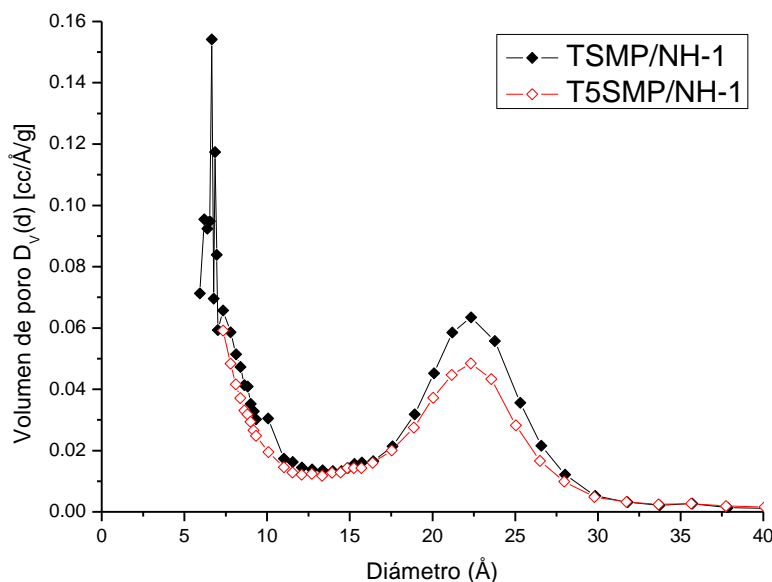
Las isothermas de adsorción-desorción para los materiales denominados TSMP/NH-1 y T5SMP/NH-1, constituidos de partículas esféricas huecas de sílice pura y dopada con titania (obtenidas por la primera vía de síntesis antes mencionada), se muestran en la Fig. 3.11. Puede observarse que las isothermas de adsorción de TSMP/NH-1 y T5SMP/NH-1 (Tipo IV), corresponden a materiales de características mesoporosas, similares a las descritas para la sílice TSMP/NS-5.



**Fig. 3.11.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para el material padre TSMP/NH-1 y el material dopado con 5% de titanio T5SMP/NH-1.

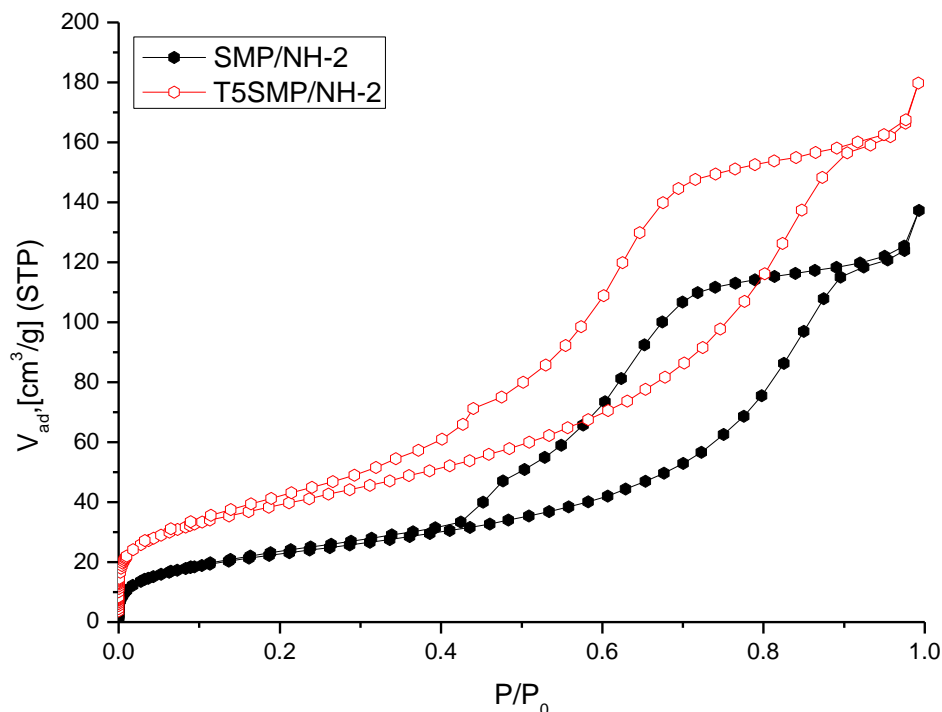
La similitud entre las isothermas de estos dos materiales sugiere superficies específicas y estructura de poro no muy diferentes, aunque la casi desaparición del ciclo de histéresis entre las isothermas de adsorción-desorción para T5SMP/NH-1, también sugiere que el dopado por impregnación redujo las dimensiones de los poros a tamaños más uniformes; no obstante, el significativo incremento en la adsorción a presión alta indica que persiste la presencia de mesoporos más grandes, aún después del dopado postsíntesis. Los valores calculados de superficie BET y del tamaño promedio de poro que aparecen en la Tabla 3.1 avalan esta idea. Como para los materiales de la clase TSMP/NS, las isothermas de adsorción-desorción para los materiales TSMP/NH-1 y T5SMP/NH-1 presentan histéresis en todo el intervalo de presiones, aunque para estos últimos materiales el ciclo de histéresis sí cierra en la región de muy baja presión.

Las distribuciones de tamaño de poro para las sílices TSMP/NH-1 y T5SMP/NH-1 presentadas en la Fig. 3.12, concuerdan con la idea expuesta en el párrafo anterior: T5SMP/NH-1 tiene un sistema de poros ligeramente más reducido que TSMP/NH-1 (y un área superficial menor), pero más homogéneo en forma y tamaño.



**Fig. 3.12.** Distribución de tamaño de poro BJH para materiales de la clase TSMP/NH-1.

En la Fig. 3.13 se muestran ahora las isotermas de adsorción-desorción para el nanomaterial SMP/NH-2, constituido de esferas huecas de sílice mesoporosa pura obtenidas por medio de reacción interfacial, así como las correspondientes al nanomaterial T5SMP/NH-2, obtenido por dopado del material padre con una carga teórica de 5 % en TiO<sub>2</sub>. Las isotermas de adsorción de estos materiales son de Tipo IIb con ciclos de histéresis parecidos al Tipo H2, los cuales sugieren posibles fenómenos hinchamiento y de percolación debido a la presencia de poros interconectados.

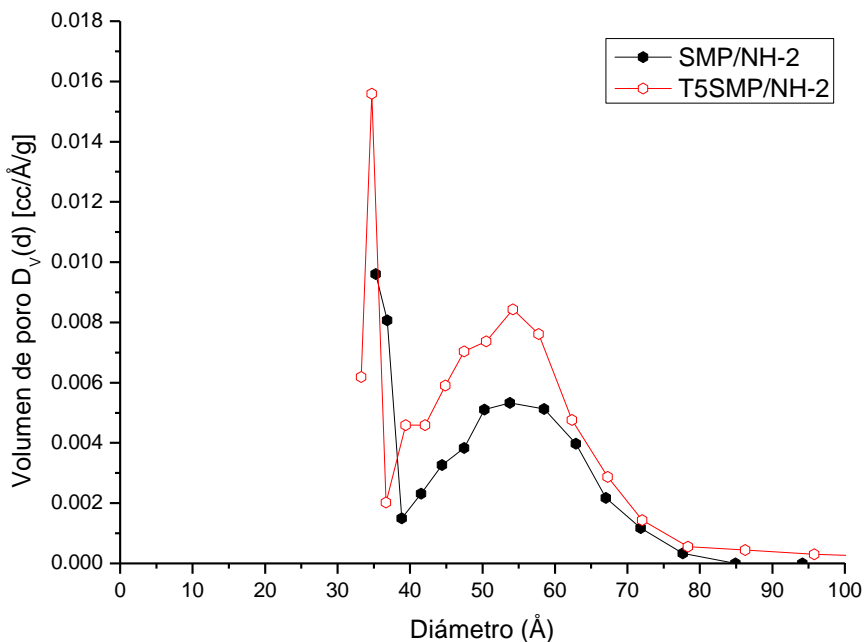


**Fig. 3.13.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para el material padre SMP/NH-2 y el material dopado con 5% de titanio.

El rasgo más notable de las isothermas mostradas en la Fig. 3.13, es que el proceso de dopado realizado para obtener el material T5SMP/NH-2, mejoró sustancialmente el área superficial y la capacidad de adsorción del material padre SMP/NH-2, cuando el resultado usualmente esperado después de un dopado por vía húmeda es el deterioro de las propiedades texturales de un sólido poroso. El análisis de estas isothermas de adsorción en la región de baja presión, sugiere que en el proceso de dopado la incorporación de la fase TiO<sub>2</sub> a la matriz de la sílice SMP/NH-2 desarrolló aún más el sistema de microporos en T5SMP/NH-2 a costa de una parte de la mesoporosidad, y con ello incrementó el área superficial y la capacidad de adsorción. Cabe señalar que un efecto de esta característica en el

sistema poroso de T5SMP/NH-2, es el hecho de que su ciclo de histéresis cierra a una presión más baja que en el caso del material padre SMP/NH-2.

La distribución de tamaño de poro mostrada en la Fig. 3.14 es congruente con la idea de que el mejoramiento de la adsorción a baja presión para el nanomaterial T5SMP/NH-2 (ver Fig. 3.13), se debe a la creación de una fracción de microporos durante la operación de dopado. De cualquier modo, aún después del dopado permanece la pequeña fracción de mesoporos grandes que provocan el pequeño repunte de la adsorción en el límite superior de la presión relativa. Los valores de superficie específica, volumen total de poro y diámetro promedio de poro para estos materiales también aparecen en la Tabla 3.1.

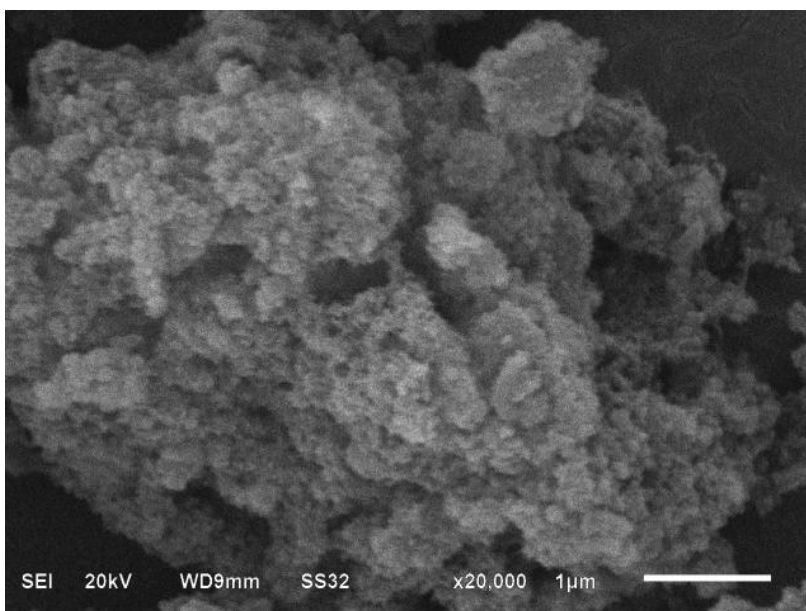


**Fig. 3.14.** Distribución de tamaño de poro BJH para los materiales SMP/NH-2 y T5SMP/NH-2.

### 3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

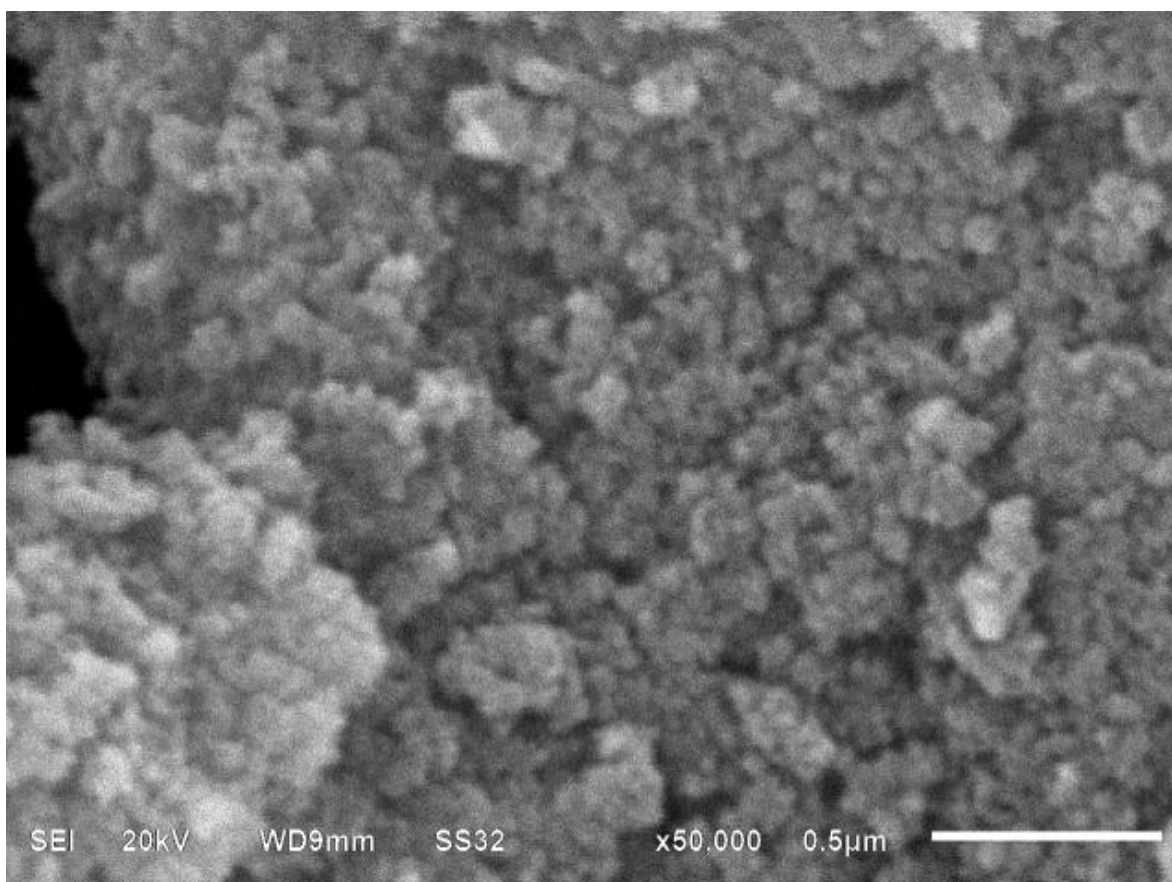
#### 3.2.1. Materiales TSMP/NS.

Toda vez que no todas las sílices dopadas de la clase TSMP/NS resultaron con la estructura de poro que fue planeada – nanopartículas de morfología singular esférica consistentes de un núcleo no poroso de sílice recubierto de una capa de sílice mesoporosa dopada con titanio -, la confirmación de la morfología de las partículas de dichos sólidos y su textura superficial mediante el análisis por microscopía electrónica, se restringió a las preparaciones TSMP/NS-1, TSMP/NS-3 y TSMP/NS-5. Particularmente porque la sílice dopada TSMP/NS-1 exhibió una alta actividad en la prueba catalítica, mientras que TSMP/NS-5 mostró excelentes características de material mesoporoso en el análisis por fisisorción de  $N_2$ , confirmación de la formación de una capa de material mesoporoso sobre los núcleos sólidos de sílice.



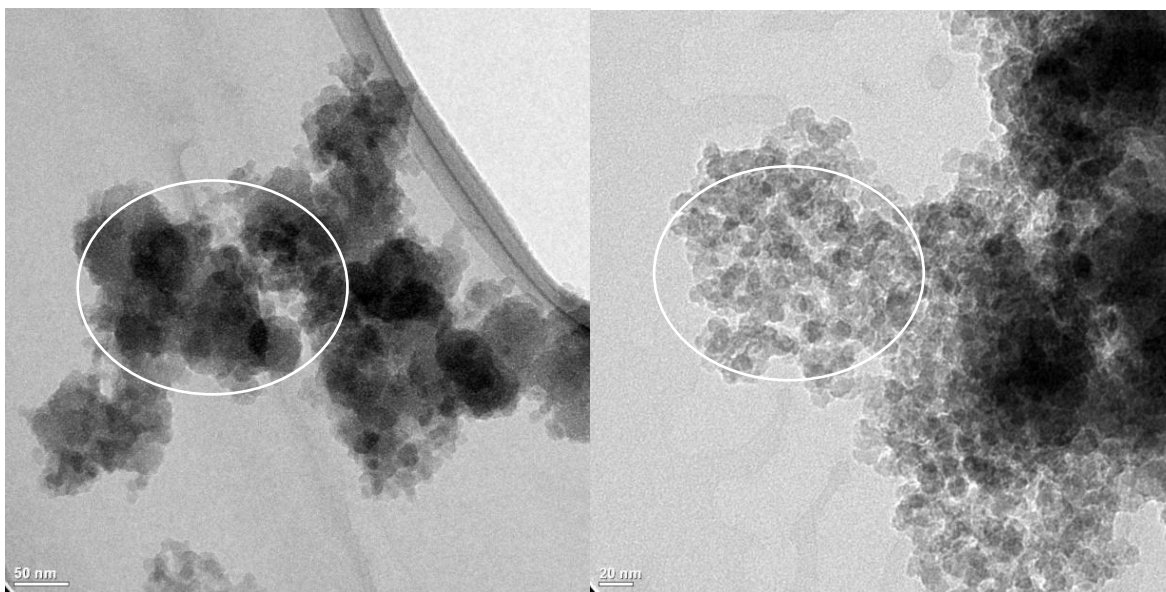
**Fig. 3.15.** Micrografía MEB para nanosílice TSMP/NS-3 con magnificación x20000.

De acuerdo con las micrografías mostradas en las Figs. 3.15 y 3.16, el material TSMP/NS-3 parece estar constituido de agregados de partículas mayormente de forma esferoidal y de dimensiones nanométricas, lo que macroscópicamente le da apariencia de polvo muy fino al material.



**Fig. 3.16.** Micrografía MEB para nanosílice TSMP/NS-3 con magnificación x50000.

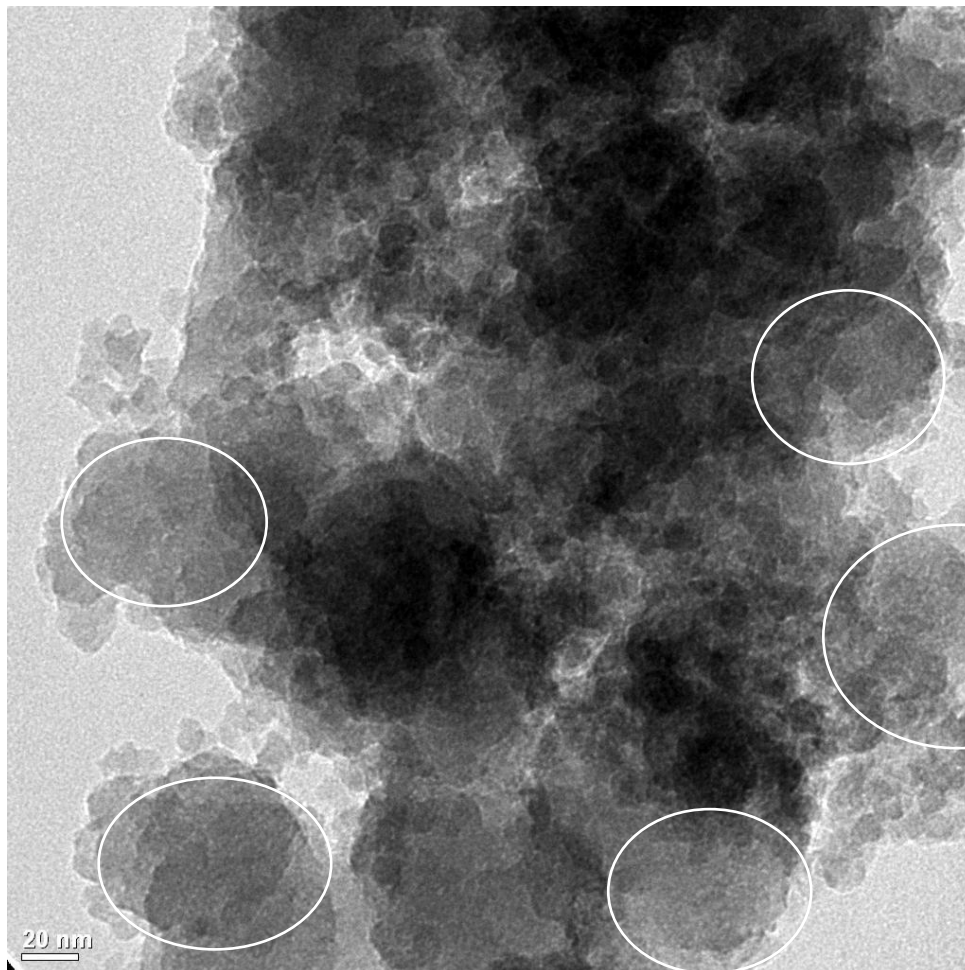
Según se observa en las micrografías MET de las Fig. 3.17, en las condiciones de reacción para obtener el material TSMP/NS-1 parece haberse formado un sólido sumamente amorfo y no poroso en la primera etapa de la síntesis, constituido de partículas compactas de sílice de formas y tamaños irregulares, las más grandes y las menos de forma esferoidal.



**Fig. 3.17.** Micrografías MET para el material TSMP/NS-1, mostrando fases densas de sílice amorfa no porosa.

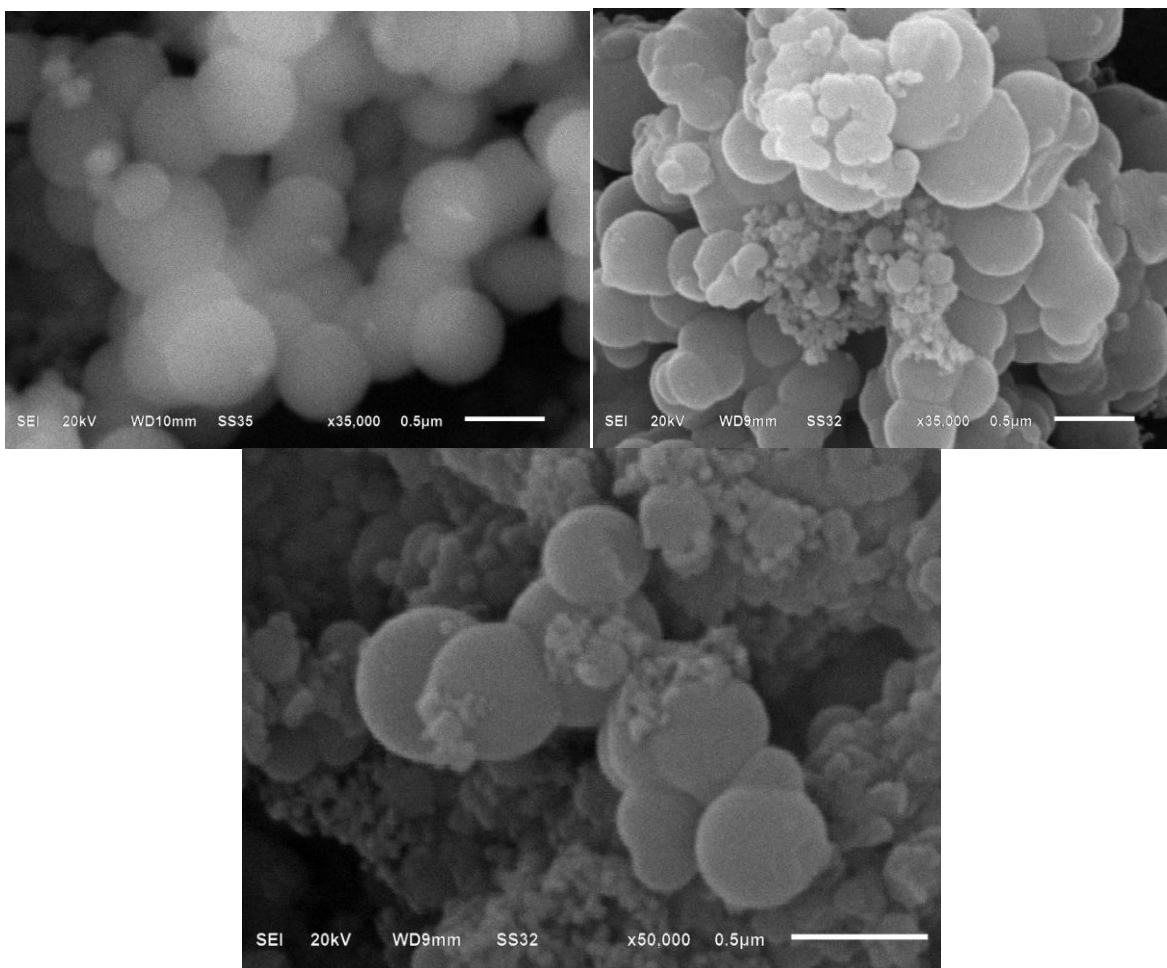
Así también, según se observa en la micrografía de la Fig. 3.18, durante la segunda etapa de la síntesis se formó un material menos denso y relativamente poroso que parece haberse depositado sobre las partículas más compactas.

Puede apreciarse que los poros exhiben bocas de forma circular y alargada, esencialmente con dimensiones de mesoporo grande, según la magnificación. Siendo un material en el que se aprecia una relativa mesoporosidad, resulta congruente que se haya obtenido en el análisis por fisisorción de  $N_2$ , una isoterma con características de Tipo IIb y un ciclo de histéresis Tipo H3 asociado a una distribución no uniforme de poros.



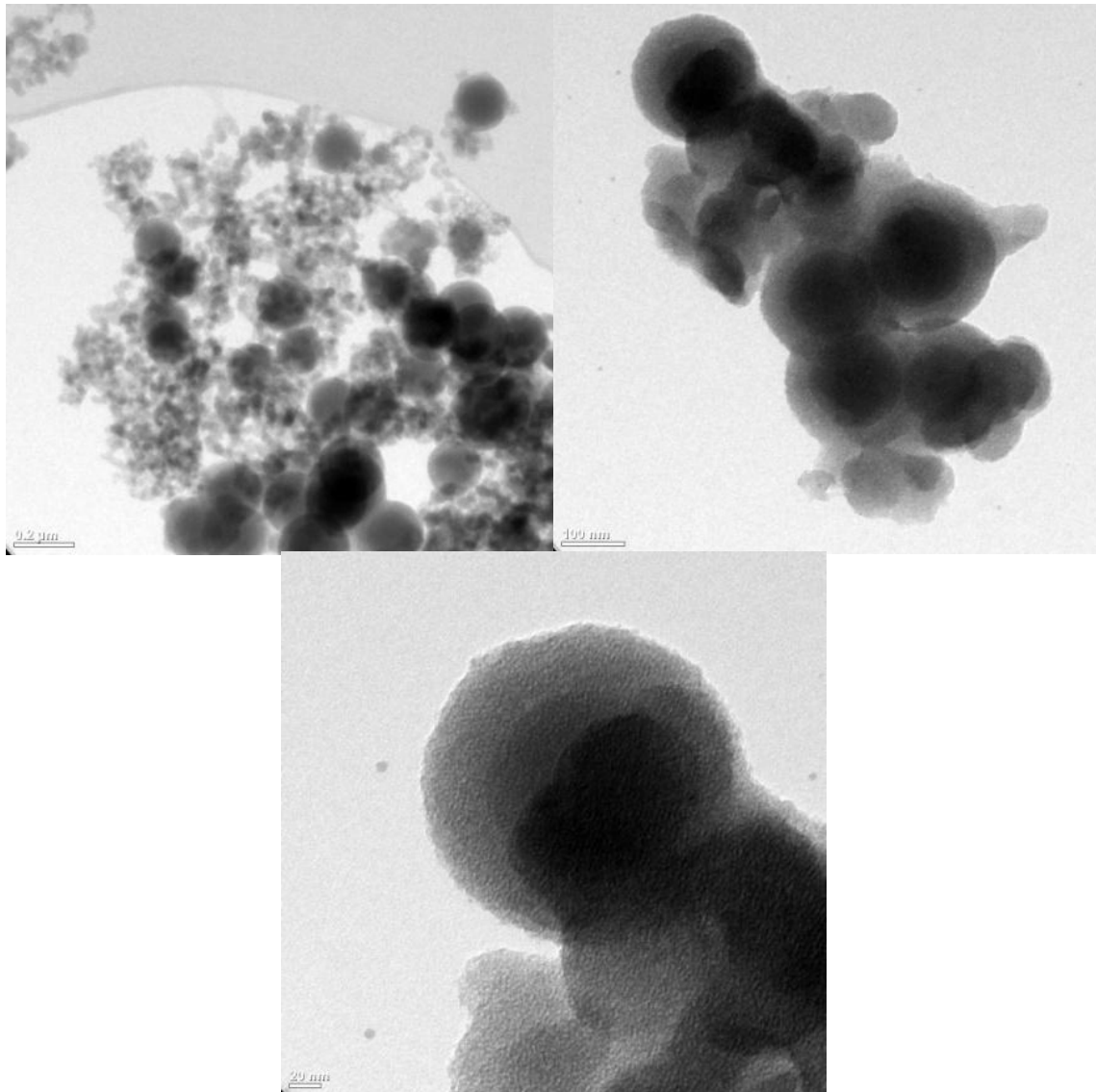
**Fig. 3.18.** Micrografía MET para el material TSMP/NS-1, mostrando una fase menos densa con mesoporos grandes.

Las micrografías presentadas en la Fig. 3.19, mostraron resultados más fáciles de interpretar y más alentadores para los objetivos del presente trabajo. Como puede observarse, los ajustes en las condiciones de reacción y en la composición de la mezcla reaccionante, permitieron que el tetraetilortosilicato (TEOS) se condensara en condiciones sol-gel para formar núcleos esféricos compactos, sobre los cuales posteriormente se organizaron el propio TEOS y el isopropóxido de titanio, asistidos por el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), para formar una cubierta de sílice dopada mesoporosa bajo condiciones hidrotérmicas.



**Fig. 3.19.** Micrografías MEB mostrando la morfología esférica de las partículas en el material TSMP/NS-5.

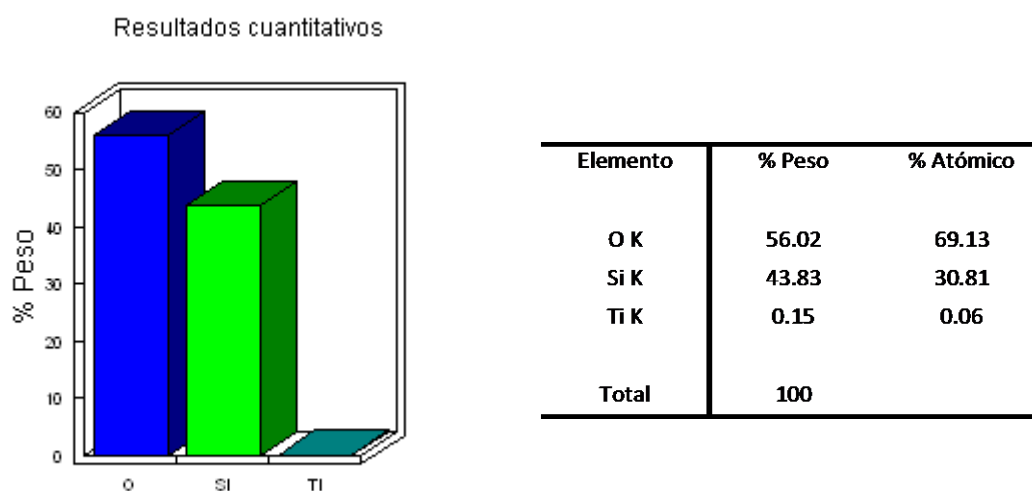
Más allá del resultado obtenido en el análisis por fisisorción de  $N_2$  (isoterma Tipo IV), la evidencia concluyente de que las partículas en TSMP/NS-5 están constituidas de un núcleo sólido esférico recubierto de una capa de material mesoporoso, se obtuvo a través del análisis MET de este material. En la micrografía de la Fig. 3.20 se observan partículas esféricas más o menos dispersas, en las que la región oscura identifica la presencia de núcleo denso en las partículas que no puede ser penetrado por el haz de electrones.



**Fig. 3.20.** Micrografías MET del material TSMP/NS-5 a distintas magnificaciones, resaltando rasgos morfológicos y texturales.

No obstante el avance que significaron los ajustes al procedimiento de síntesis para obtener el material TSMP/NS-5, las micrografías de la Fig. 3.20 muestran que las características físicas del material no fueron completamente las deseadas, ya que no se logró completa dispersión de las partículas y una mayor uniformidad en el tamaño y la morfología de las mismas.

Durante los análisis por microscopía electrónica de barrido, también se realizó el análisis químico de las muestras mediante espectroscopia de energía dispersa (EDS), analizando la radiación X producida al incidir el haz de electrones sobre la superficie de la muestra analizada. En la Fig. 3.22 se muestra el resultado sobre la composición química del material TSMP/NS-5, la cual indica que la cantidad de titanio incorporado en su superficie durante el proceso de dopado fue 0.15% de la cantidad planeada.

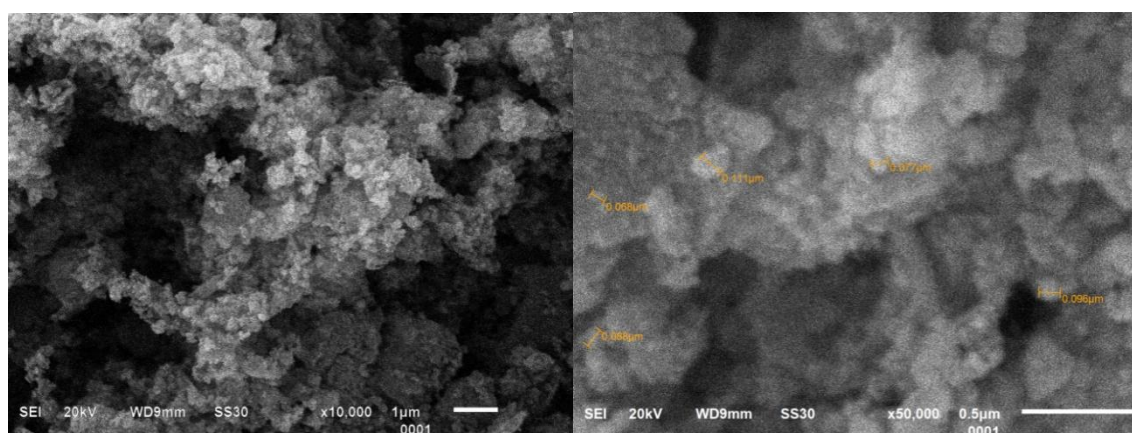


**Fig. 3.21.** Resultados del análisis elemental EDS para el material TSMP/NS-5.

Como ha sido documentado por diferentes autores [51], cabe esperar que por las características del proceso de síntesis una buena cantidad de titanio utilizado como reactivo quede incorporado dentro de las paredes de la mesoporosidad.; el análisis elemental por técnica EDS también se realizó al resto de los materiales estudiados.

A fin de estudiar el efecto de la carga de la fase activa ( $TiO_2$ ) en las reacciones de fotodegradación, se realizó un dopado postsíntesis del material TSMP/NS-1 para incrementar el contenido de titania hasta un 5% en peso; recordar que para obtener el óxido mixto TSMP/NS-1, el titanio fue injertado *in situ*

(1% en peso). Las micrografías obtenidas por técnica MEB de la Fig. 3.22, muestran la morfología y textura superficial de las partículas del material T5SMP/NS-1. El proceso de dopado postsíntesis por vía húmeda, parece no haber alterado sustancialmente la estructura del material padre, ya que el material T5SMP/NS-1 está constituido de aglomerados de partículas de tamaño nanométrico de forma esferoidal, similares a las del material padre; T5SMP/NS-1 mostró comportamiento ante la adsorción de  $N_2$ , similar al de TSPM/NS-1.



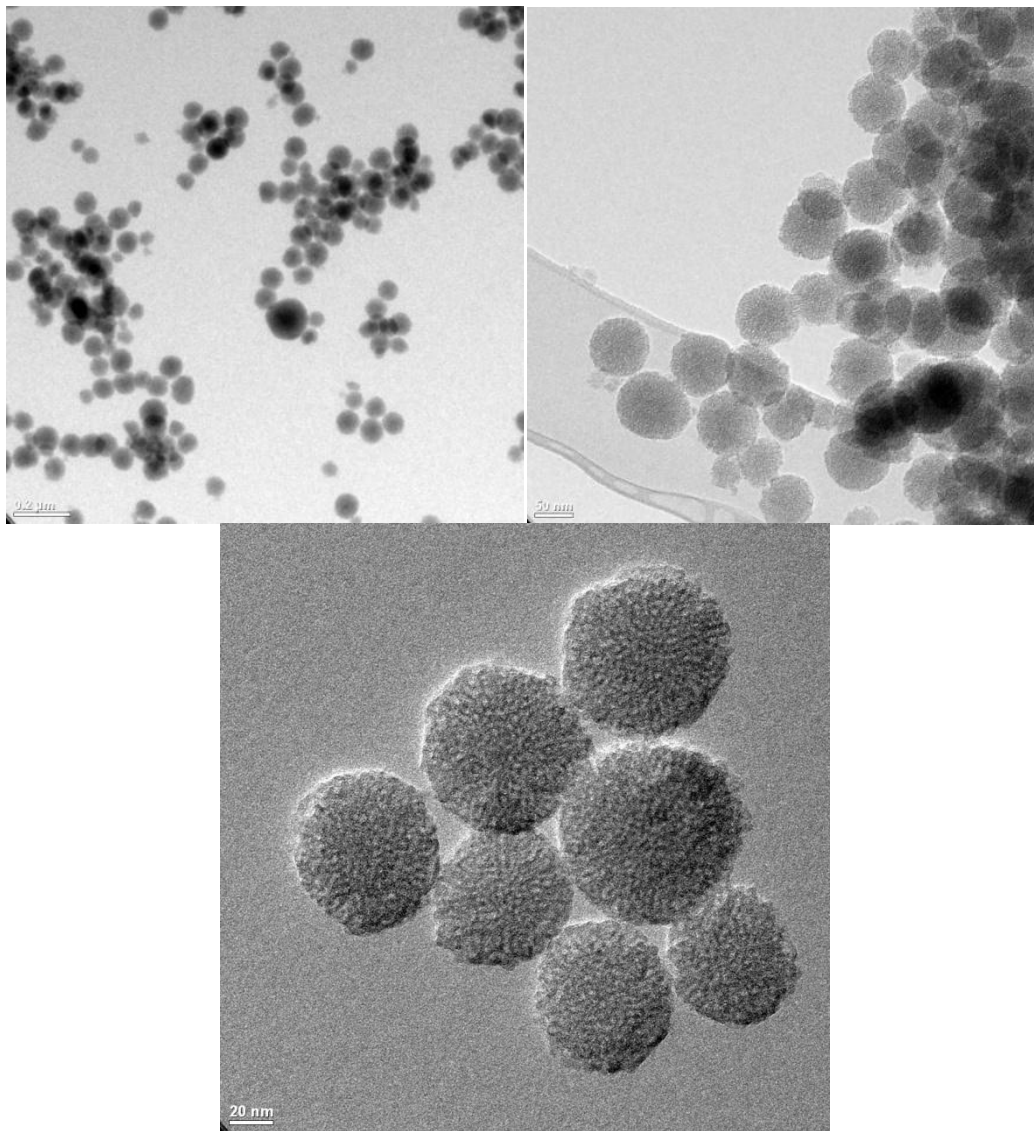
**Fig. 3.22.** Micrografías MEB del material T5SMP/NS-1 a distintas magnificaciones.

### 3.2.2. Materiales TSMP/NH.

El diseño del segundo tipo de sílices dopadas particuladas que fue considerado en este trabajo, implicó construir partículas esféricas huecas con un cascarón compuesto de óxido mixto de silicio y titanio; los dos procedimientos para la síntesis de estos materiales se describieron detalladamente en la Sección 2.1 del Capítulo II.

Para obtener el material denominado TSMP/NH-1, se fabricaron núcleos plantilla mediante una reacción de polimerización, sobre los cuales se depositó el gel precursor de la fase mesoporosa de sílice dopada con titanio; durante la etapa

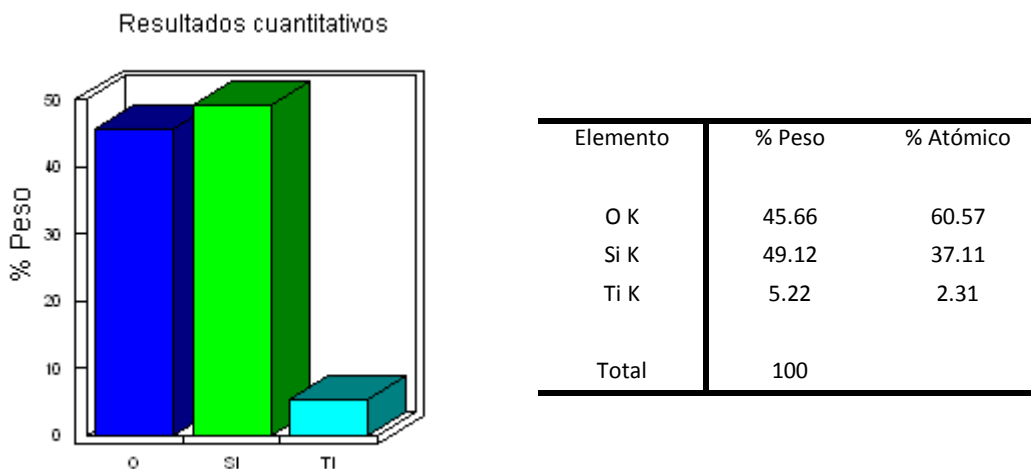
de calcinación se eliminaron los núcleos plantilla, dejando el cascarón de sílice mesoporosa dopada con titanio. De acuerdo con las micrográficas obtenidas por la técnica MET para el material TSMP/NH-1 (Fig. 3.23), se puede decir que la estrategia anterior permitió alcanzar el objetivo de la síntesis, obteniendo un material constituido de partículas monodispersas de morfología esférica, con dimensiones nanométricas.



**Fig. 3.23.** Micrográficas MET del material TSMP/NH-1 a distintas magnificaciones.

Un examen detallado de la textura superficial de las partículas revela una estructura no ordenada de poros cercanamente cilíndricos, así también el indicativo de la ausencia de un centro compacto como en el caso de los materiales TSMP/NS-5. Si bien el fenómeno de “*histéresis a baja presión*” se asocia a la intercalación de moléculas de adsorbato en la estructura laminar de materiales como los carbones activados, tomando en cuenta la estructura singular de estas partículas y sus dimensiones, es probable que parte del N<sub>2</sub> total adsorbido a alta presión permanezca “atrapado” en el interior de las nanopartículas, provocando que el nitrógeno no se desorba completamente aún a muy bajas presiones y que el fenómeno de histéresis perdure hasta dichas presiones, como fue evidenciado por el análisis mediante fisorción de N<sub>2</sub>.

En la Fig. 3.24 se muestra la composición química del material T5SMP/NH-1, determinada por análisis elemental EDS.

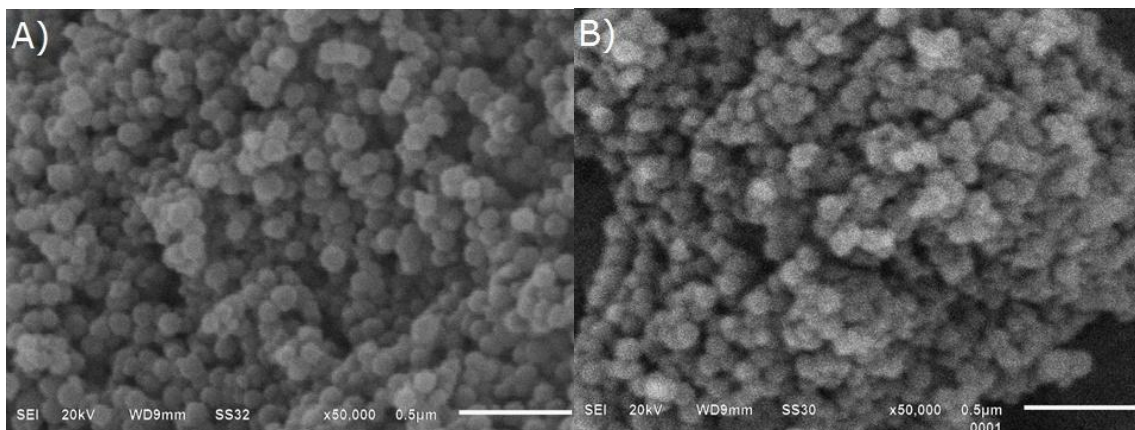


**Fig. 3.24.** Resultados del análisis elemental EDS para el material T5SMP/NH-1.

El análisis elemental EDS se realizó para cada muestra y, en general, el contenido de titanio incorporado resultó bastante menor a la carga teórica. Sin embargo, el resultado notable presentado en la Fig. 3.24 indica que el contenido real de titanio concuerda con la carga según el cálculo teórico, por lo que la discrepancia encontrada para otros materiales bien podría depender de la técnica y equipo de medición, o del error humano.

Al igual que con el material TSMP/NS-1, la sílice dopada particulada TSMP/NH-1 también fue sometida a un dopado postsíntesis por vía húmeda, a fin de resaltar la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en una matriz de  $\text{SiO}_2$  mesoporosa, mediante análisis por difracción de rayos-X y espectroscopia UV-Vis, así también, para estudiar el efecto en la actividad del material de una carga mayor de dopante.

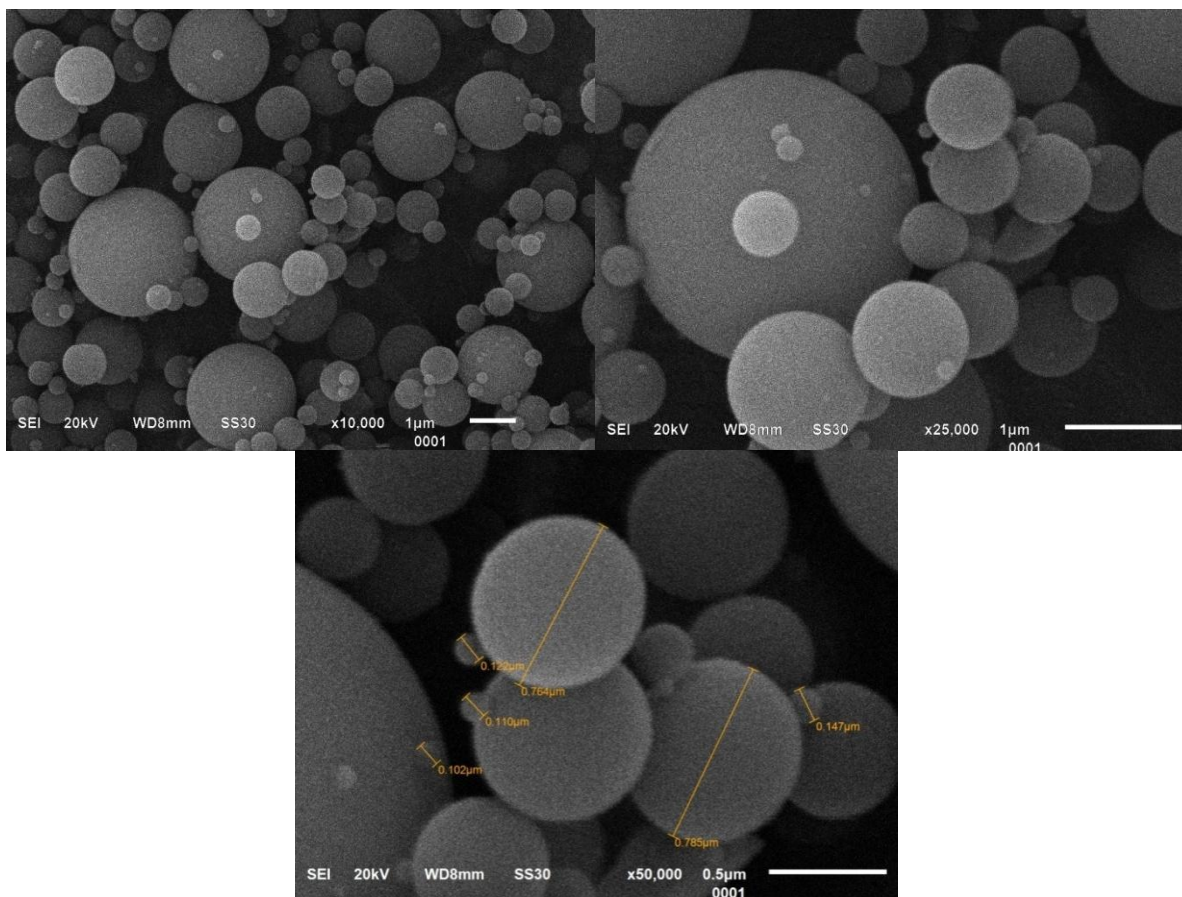
Como se puede observar en las micrográficas de la Fig. 3.25, durante la impregnación por vía húmeda de TSMP/NH-1 y su posterior calcinación, se preservó la morfología esférica de las partículas del sólido. Sin embargo, más que conducir a una incorporación homogénea de titanio en la matriz del material padre, el proceso de impregnación parece haber conducido a la formación de una fase sólida depositada en la superficie externa de sus partículas que provocó aparente aglomeración de las mismas.



**Fig. 3.25.** Micrografía MEB de: A) TSMP/NH-1 y B) T5SMP/NH-1.

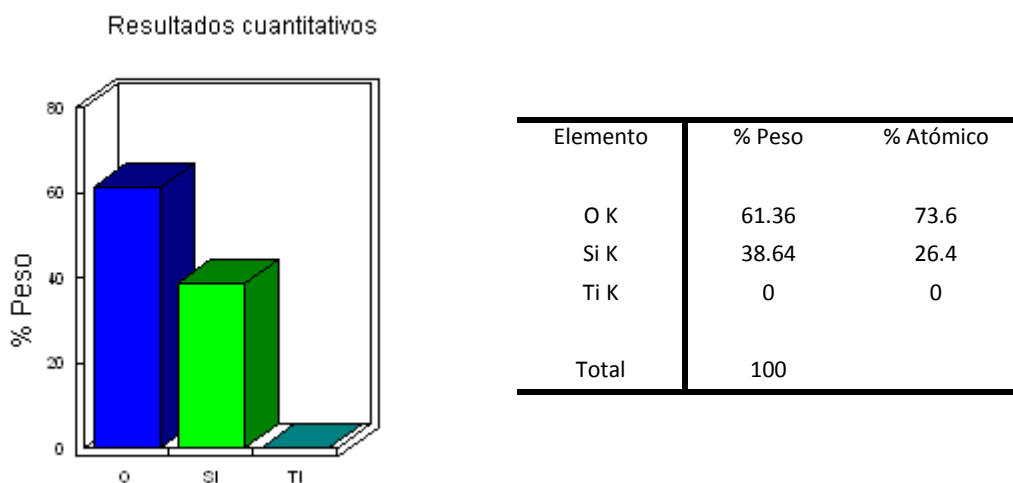
Finalmente, una segunda estrategia para sintetizar esferas huecas de sílice dopada con titanio, consistió en condensar el gel precursor del óxido mixto de silicio y titanio, por una reacción interfacial sobre gotas esféricas de una emulsión acuosa-orgánica que actuaron de núcleo plantilla, el cual fue finalmente eliminado por un proceso de lavado.

El sólido que resultó del procedimiento anterior se denominó SMP/NH-2 y el aspecto de sus partículas se muestra en la micrografía MEB de la Fig. 3.26. Como puede observarse, el resultado final fue un sólido constituido de partículas esféricas dispersas de dimensiones más bien micrométricas. Si bien se logra mediante reacciones químicas y procesos fisicoquímicos ordenar la materia para producir partículas de morfología singular esférica, es evidente que no se logró control pleno sobre el tamaño de las mismas.



**Fig. 3.26.** Micrografías MEB del material SMP/NH-2 a distintas magnificaciones.

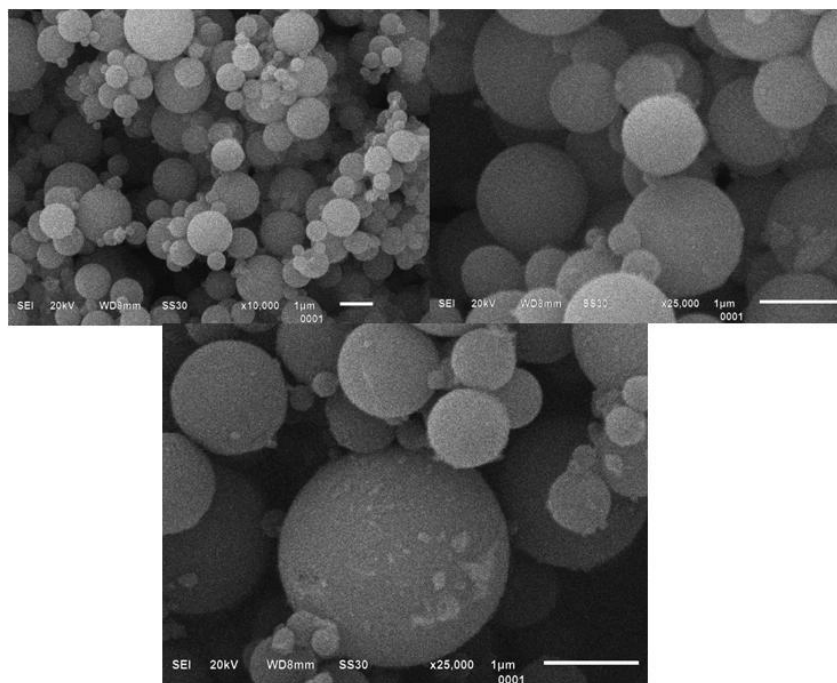
El material SMP/NH-2 corresponde a una sílice pura particulada con morfología singular esférica, en la Fig. 3.27 se muestra la composición química de este material obtenida mediante análisis elemental EDS.



**Fig. 3.27.** Resultados del análisis elemental EDS para el material SMP/NH-2.

La sílice pura SMP/NH-2 fue tomada como material padre para obtener una sílice dopada con 5 % en peso de titanio, realizando el injerto de la fase activa por vía húmeda y calcinación en flujo de aire; la fuente de titanio utilizada fue isopropóxido de titanio.

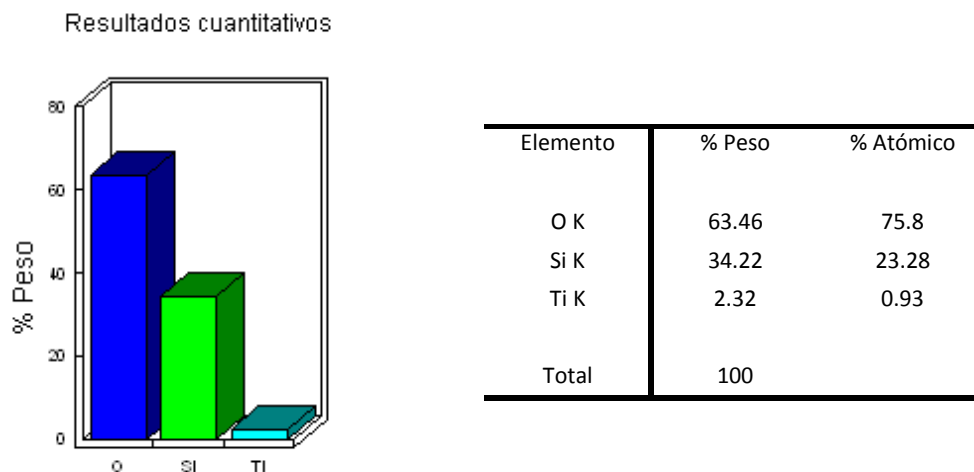
En la Fig. 3.28 se muestran micrografías MEB de las partículas del material denominado T5SMP/NH-2, en las que se observa que el proceso de injerto parece no haber modificado la estructura de las partículas del material padre. Sin embargo, aunque las sílices particuladas SMP/NH-2 y T5SMP/NH-2 exhibieron isotermas de adsorción-desorción muy similares, un resultado notable fue que la superficie específica de T5SMP/NH-2 se incrementó tres veces respecto de la del material padre, el volumen total de poro se duplicó y el diámetro promedio de poro se redujo 27%.



**Fig. 3.28.** Micrografías MEB del material T5SMP/NH-2 a distintas magnificaciones.

Si como muestran las Figs. 3.26 y 3.28, la estructura de las partículas se mantuvo después de incrementar la carga de la fase activa  $\text{TiO}_2$ , parecería que dicha fase debió depositarse sobre la superficie de la porosidad reduciendo el tamaño de poro, incluso, generando una fracción de microporos que explicaría el incremento de la adsorción a baja presión que se aprecia en la Fig. 3.13.

Como se observa en la Fig. 3.28, parece haberse depositado fase  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie externa de las partículas del material T5SMP/NH-2, lo que también pudo contribuir al incremento del área superficial que mostró el cálculo BET. La composición química real del material T5SMP/NH-2 obtenida por análisis elemental EDS, se muestra en la Fig. 3.29.



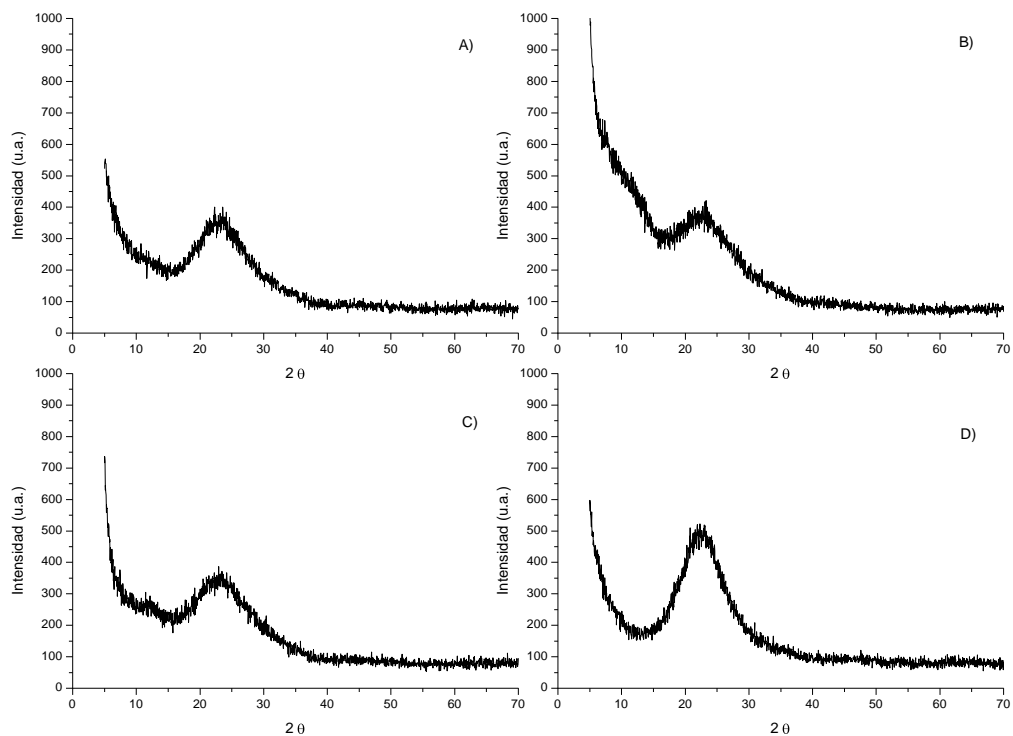
**Fig. 3.29.** Resultados del análisis elemental EDS para el material T5SMP/NH-2.

A la luz de estos resultados, es claro que la obtención de sílices puras y dopadas constituidas de partículas con morfología singular esférica, requiere de un control estricto de la composición molar de las mezclas reaccionantes y de las condiciones de reacción, para tener un control efectivo de la forma y tamaño de las partículas, así como del tamaño y forma de la porosidad del material.

### 3.3. Análisis por difracción de rayos-X.

#### 3.3.1. Materiales TSMP/NS y TSMP/NH.

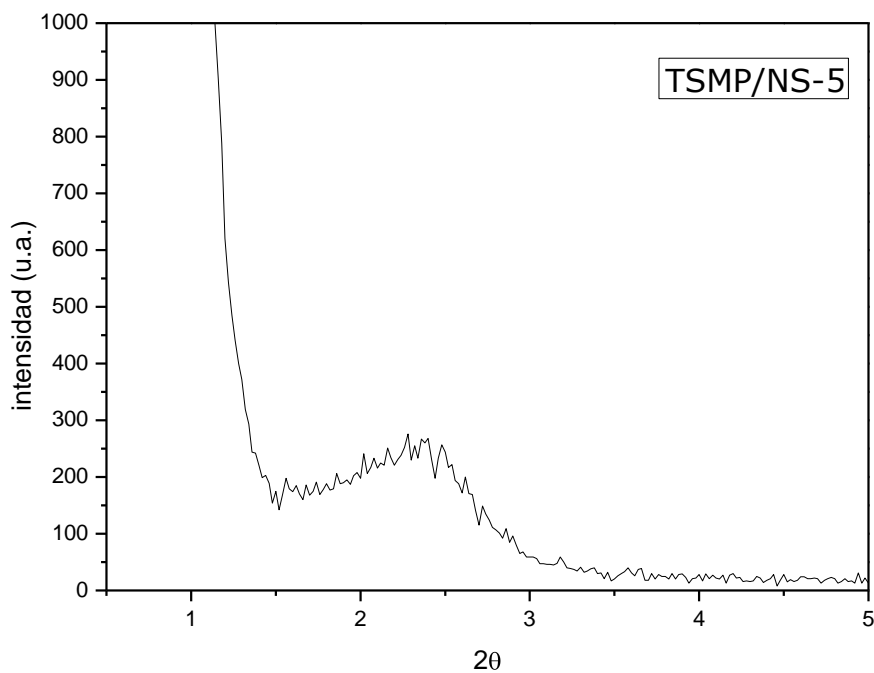
Tomando en cuenta las características de textura determinadas para los materiales sintetizados mediante la técnica de fisisorción de  $N_2$ , la caracterización por la técnica de difracción de rayos-X se limitó a sólo algunos de ellos, a fin de confirmar la presencia de las fases inorgánicas esperadas, pero sobre todo, de posible ordenamiento en el sistema de poros de la capa de sílice mesoporosa dopada con titanio, ya que su formación fue asistida usando bromuro de cetiltrimetiamonio (CTAB) como agente estructurante.



**Fig. 3.30.** Difractograma a ángulo alto para los materiales: a)TSMP/NS-3, b)TSMP/NS-5, c)TSMP/NH-1 y d) SMP/NH-2.

De hecho, todos los materiales resultaron ser prácticamente amorfos, obteniéndose señales de reflexión características sólo a ángulo alto. Así, en la Fig. 3.30 se muestra el difractograma a ángulo alto ( $5 < 2\theta < 70$ ) de los materiales TSMP/NS-3, TSMP/NS-5, TSMP/NH-1 y SMP/NH-2 en el que aparecen dos señales de reflexión superpuestas, la primera reportada, a unos  $2\theta = 22.7^\circ$  para sílice y la segunda, a unos  $2\theta = 25^\circ$ , reportada para anatasa; ambas claramente con una estructura sumamente amorfa [120].

Sólo en el caso de los sólidos TSMP/NS-5 (Fig. 3.31), TSMP/NH-1 (Fig. 3.32) y T5SMP/NH-1 (Fig. 3.33), se obtuvo una débil señal de reflexión a ángulo bajo, que indica que en el delgado cascarón de sílice dopada mesoporosa de las nano/micropartículas, el agente estructurante imprimió algo de ordenamiento hexagonal en la estructura de mesoporos.



**Fig. 3.31.** Difractograma a ángulo bajo del material TSMP/NS-5.

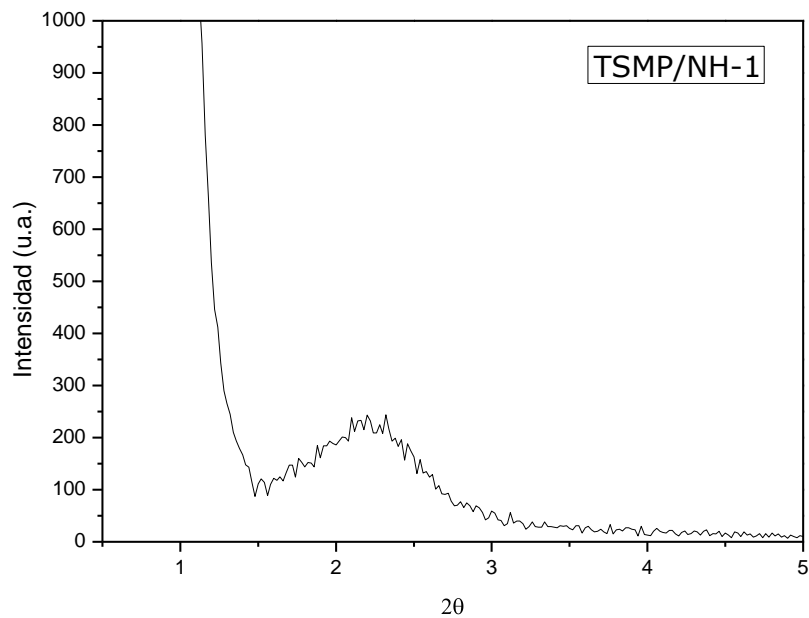


Fig. 3.32. Difractograma a ángulo bajo del material TSMP/NH-1.

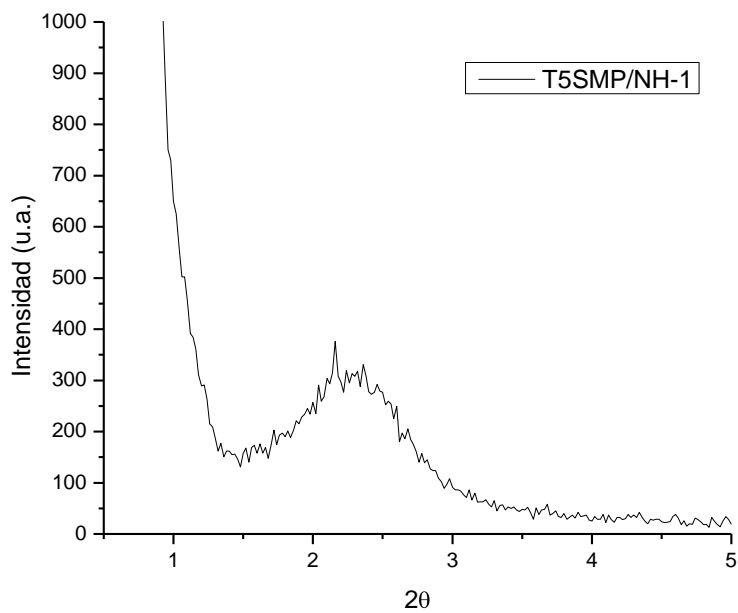
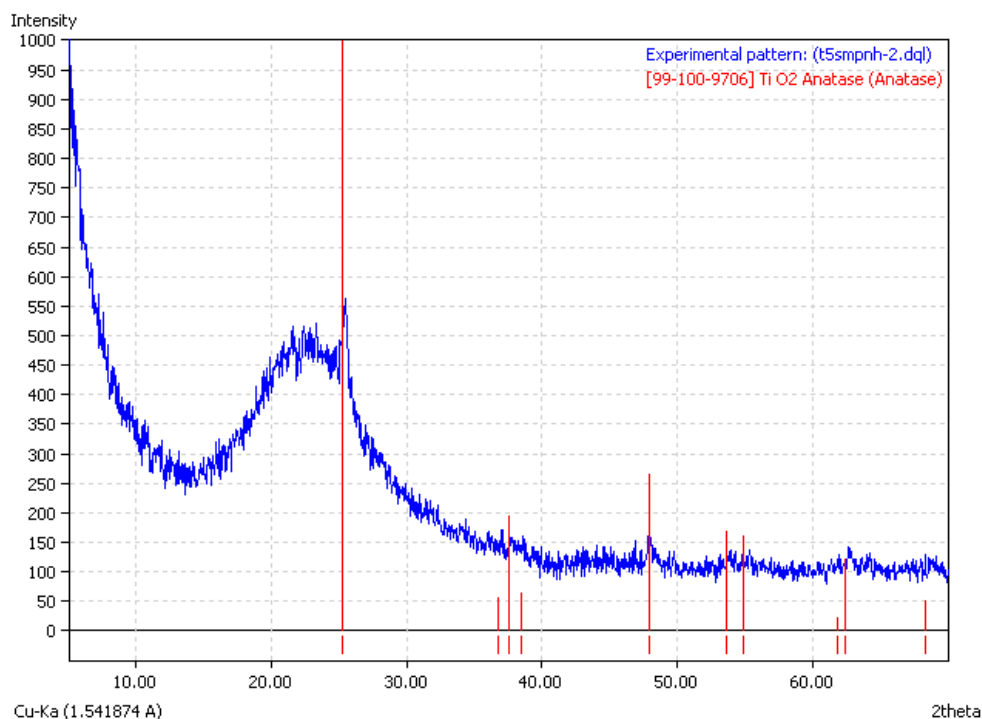


Fig. 3.33. Difractograma a ángulo bajo del material T5SMP/NH-1.

La débil y ancha señal de reflexión que se aprecia en  $1.5 < 2\theta < 3.0$ , corresponde a la superposición de las reflexiones  $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{200}$  y  $d_{210}$ , características del arreglo hexagonal de poros en sílices mesoporosas ordenadas [121-124]; las micrografías en la Figs. 3.18, 3.20 y 3.23, permiten identificar arreglos hexagonales muy distorsionados de poros con bocas de forma cilíndrica.

En el difractograma para el material T5SMP/NH-2 (Fig. 3.34), además de la señal de reflexión característica de la sílice amorfa, también fueron detectadas señales de reflexión características de la fase  $\text{TiO}_2$  anatasa, según los patrones en las bases de datos. Estas señales no pudieron ser detectadas para los materiales dopados con una carga de 1 % en peso de  $\text{TiO}_2$ , lo que interpretamos como un posible indicio de que en tales materiales el dopante efectivamente se incorporó de manera homogénea para dar un óxido mixto de silicio y titanio.

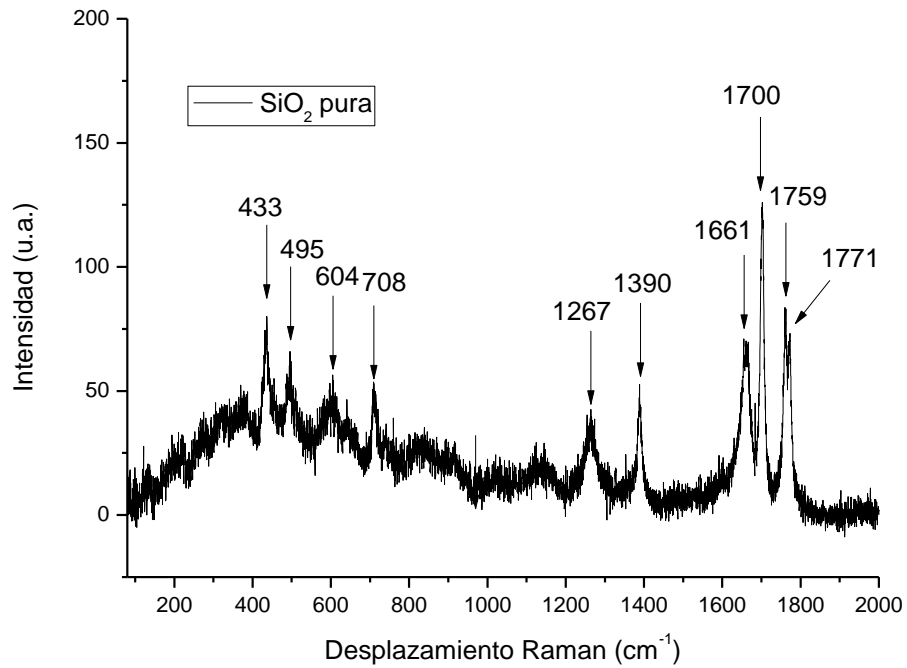


**Fig. 3.34.** Difractograma a ángulo alto del material T5SMP/NH-2.

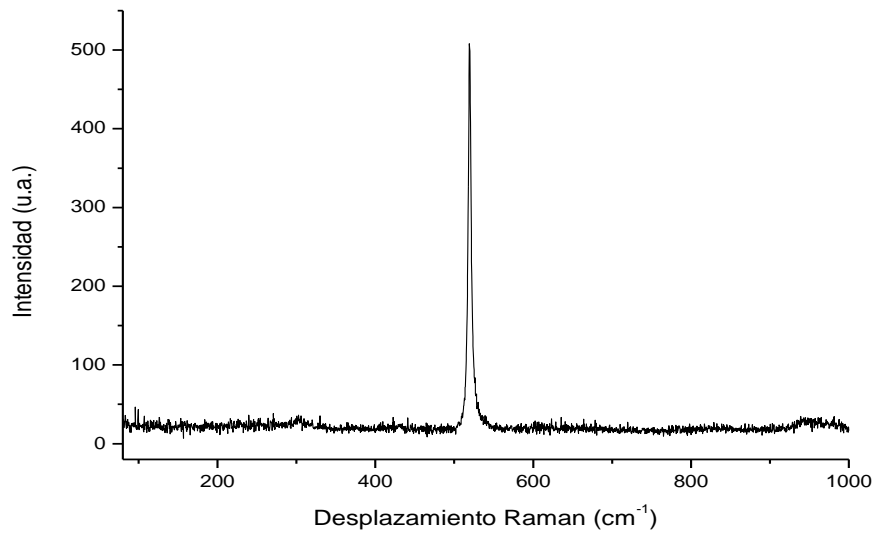
### 3.4. Análisis por espectroscopía Raman.

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física y química del estado sólido, para determinar los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en la estructura de un material. Se basa en la dispersión inelástica (dispersión Raman) de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el intervalo visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el material, por lo que la energía de los fotones láser puede desplazarse hacia arriba o hacia abajo (dispersiones Raman anti-Stokes y Stokes) [125]. Entonces, la espectrometría Raman es una técnica de análisis muy conveniente, ya que proporciona información muy específica sobre los modos de vibración característicos de los enlaces químicos en la estructura de un sólido (o de una molécula), es decir, proporciona una huella dactilar que permite identificarlo química y estructuralmente.

En la Fig. 3.35 se presenta el espectro micro-Raman del material SMP/NH-2 (esferas huecas de  $\text{SiO}_2$  pura), en el que se observan diez picos localizados a diferentes frecuencias. Para borrar cualquier duda sobre la certidumbre en el reconocimiento de estas señales, su intensidad fue comparada con la de silicio cristalino tomado como referencia (Fig. 3.36); este cotejo comprobó el buen funcionamiento del equipo utilizado, buen nivel de detección y naturaleza amorfa del material SMP/NH-2, lo cual concuerda con el resultado del análisis DRX.



**Fig. 3.35.** Espectro micro-Raman de la sílice pura SMP/NH-2.



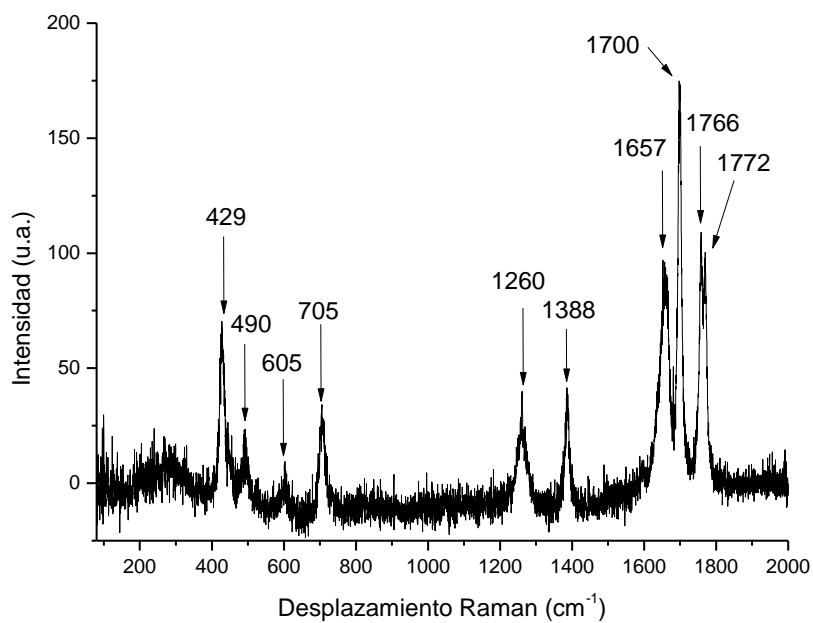
**Fig. 3.36.** Espectro micro-raman de una oblea de silicio utilizada como referencia; la señal estrecha e intensa refleja su alto grado de cristalinidad.

El espectro Raman de la Fig. 3.35 evidencia que la sílice SMP/NH-2 es un material bastante amorfo. Sin embargo, las 10 señales Raman registradas en 433, 495, 604, 708, 1270, 1390, 1661, 1700, 1759 y 1771  $\text{cm}^{-1}$ , también son evidencia de la existencia de cierto grado de ordenamiento entre las unidades  $\text{SiO}_4$  en la estructura de la sílice SMP/NH-2, no obstante que se trata de señales anchas y de baja intensidad (Fig. 3.40). En efecto la señal en 1267  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de la fase cristalina  $\alpha$ -cuarzo del  $\text{SiO}_2$ , mientras que las señales en 433, 495 y 604 claramente indican cierto grado de ordenamiento a mediano alcance, debido a la existencia de estructuras anulares regulares formadas principalmente por 3, 4, 5 y 6 tetraedros  $\text{SiO}_4$ ; de acuerdo con muchos autores, la espectroscopia Raman permite conocer cualitativamente la presencia de anillos de 3 y 4 miembros [126].

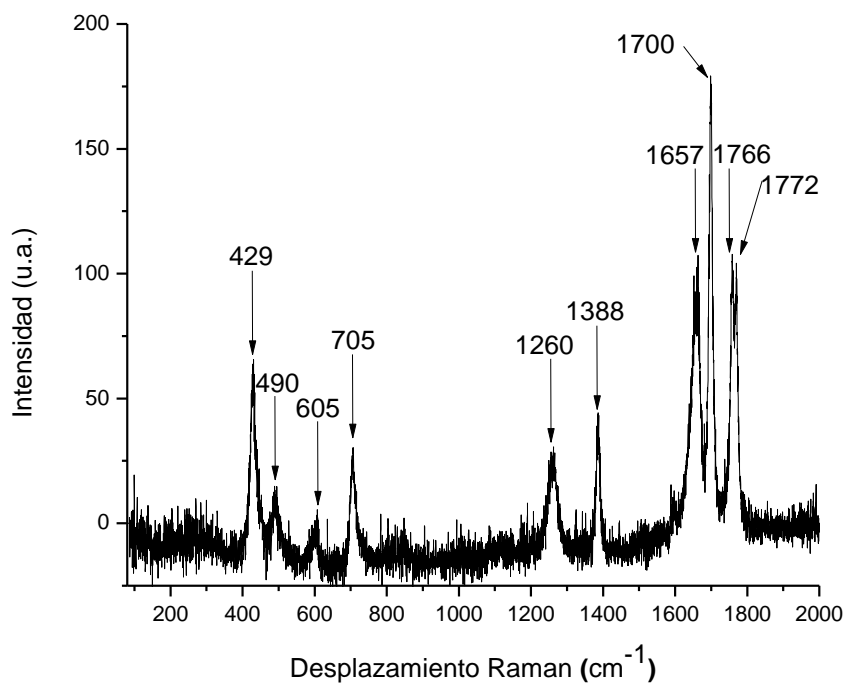
De este modo, el pico ubicado a 433  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $E_g$  que resulta del acoplamiento entre los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, la señal en 708  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento simétrico del enlace Si-O-Si, la señal en 495  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del enlace Si-O y la señal en 604  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a “un defecto de red” con estructura de anillo con 3 o 4 unidades Si-O [127,128].

Sobre el resto de las señales, que de hecho aparecen en los espectros Raman de todos los materiales y son las más intensas y estrechas, no se encontraron asignaciones reportadas a modos vibracionales específicos [129].

Las sílices dopadas TSMP/NS-1 y TSMP/NH-1, exhibieron espectros Raman que parecen no ser diferentes del espectro para la sílice SMP/NH-2 (Figs. 3.37 y 3.38). Los espectros para las sílices dopadas con 1 % de titanio también exhibieron diez señales Raman en 429, 490, 605, 705, 1260, 1388, 1657, 1700, 1766 y 1772  $\text{cm}^{-1}$ .



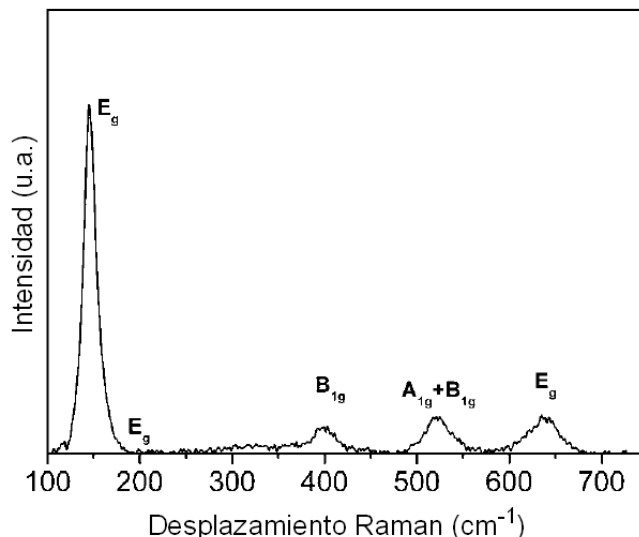
**Fig. 3.37.** Espectro micro-Raman del material TSMP/NS-1.



**Fig. 3.38.** Espectro micro-Raman del material TSMP/NH-1.

A simple vista parece no haber diferencia entre los espectros Raman de la sílice pura y de las sílices dopadas con 1 % de titanio, y si se comparan con el espectro Raman reportado por Popa y colaboradores para  $\text{TiO}_2$  anatasa pura mostrado en la Fig. 3.39 [130], no es posible reconocer alguna señal que pueda ser asignada al dopante en nuestros materiales.

Las señales y las asignaciones que aparecen en el espectro de la Fig. 3.39, también fueron reportadas por Ohsaka y colaboradores [131]. Se trata de seis modos vibracionales activos en Raman cuyas señales aparecen en 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 513 ( $A_{1g}$ ), 519 ( $B_{1g}$ ) y 639  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ).



**Fig. 3.39.** Espectro micro-Raman de  $\text{TiO}_2$  anatasa.

En primera aproximación, la aparente ausencia de señales diferentes en los espectros de las Figs. 3.37 y 3.38, a las observadas en el espectro de la Fig. 3.35, puede interpretarse como indicio de que el titanio se incorporó isomórficamente junto con el silicio en la matriz de un óxido mixto, pero sin formar fase segregada  $\text{TiO}_2$ . Es decir, en el material dopado podría haber verdaderos centros activos  $\text{Ti}$  altamente dispersos, tal que la espectroscopía Raman y el análisis DRX no pueden detectar  $\text{TiO}_2$  en alguna de sus fases cristalinas.

Sin embargo, un análisis cuidadoso de los espectros Raman presentados en las Figs. 3.35, 3.37 y 3.38, muestra que los espectros de las sílices dopadas con 1% de titanio (TSMP/NS-1 y TSMP/NH-1), realmente son diferentes al de la sílice pura SMP/NH-1. Por un lado, se observa un sutil desplazamiento de todas las bandas hacia menores números de onda y, por otro, una disminución en la intensidad de las bandas a alto número de onda. Ambos efectos son atribuidos a la incorporación de iones  $Ti^{4+}$  en la estructura de la sílice y a una reducción en la fuerza de los enlaces químicos de la estructura, debido al reemplazamiento de átomos de silicio por átomos de titanio [132].

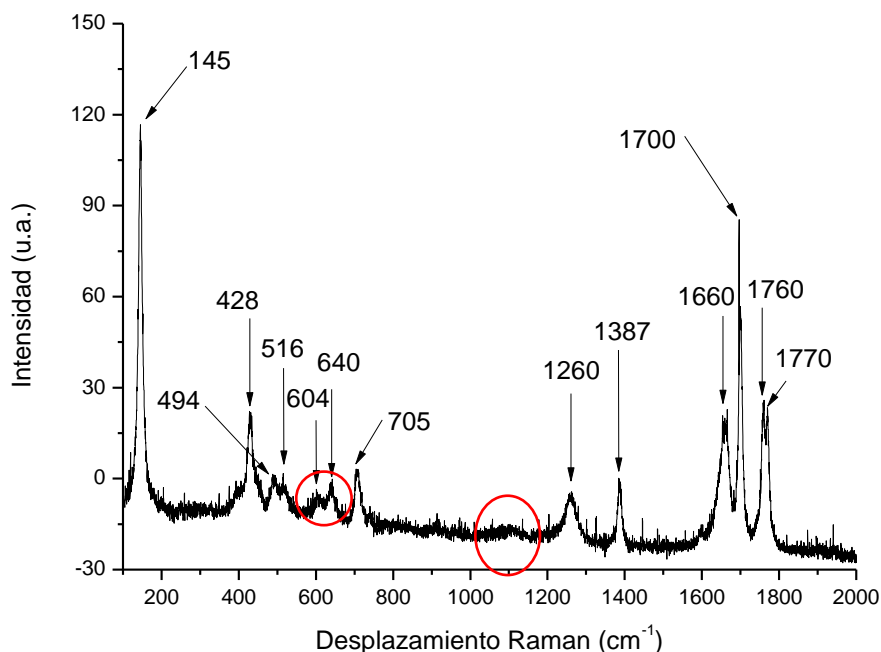
En general, los efectos antes descritos hacen más notorios al aumentar la carga de dopante hasta 5 % en peso. Los cambios más notables son las nuevas bandas a 145, 640 y 1100  $cm^{-1}$  en el espectro del material T5SMP/NH-2, así como la banda a aproximadamente 1100  $cm^{-1}$  en el espectro de T5SMP/NS-1.

También se hace más evidente la disminución en intensidad de las señales a alto número de onda, la cual se atribuye a una disminución de unidades  $SO_4$  con respecto a la concentración de  $TiO_2$ . Esto es, ya que las intensidades de las bandas Raman se relacionan con los cambios de polarizabilidad durante las vibraciones, los cambios de intensidad relativa respecto a los cambios de concentración relativa del dopante, son magnificados por el hecho de que el titanio tiene una mayor polarizabilidad que el silicio.

En la Fig. 3.40 se observan trece picos localizados en 145, 428, 494, 516, 604, 640, 705, 1260, 1387, 1660, 1700, 1760 y 1770  $cm^{-1}$ , donde las señales 145, 516 y 640  $cm^{-1}$  son características del  $TiO_2$  en fase anatasa [138], mientras que el resto de las señales corresponden a  $SiO_2$ , según se discutió anteriormente.

Para sistemas binarios  $TiO_2$ - $SiO_2$  con una carga de  $TiO_2$  hasta de 6 % y tratados a 500 °C, se han identificado las siguientes bandas Raman características: ~ 430, 488, 605, 805, 952 y 1100  $cm^{-1}$  [133,134]. En los espectros Raman de las sílices dopadas con 5 % en peso de  $TiO_2$ , se identifican las señales

a  $\sim 430$ ,  $487$ ,  $605$  y  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  (además de la disminución en intensidad de las bandas a alto número de onda), por lo que podemos concluir que el dopado postsíntesis logró incorporar al titanio en un sistema binario, donde probablemente se da una separación de fases; el análisis DRX apoya esta idea.



**Fig. 3.40.** Espectro micro-Raman de T5SMP/NH-2.

Algunos autores han documentado que las vibraciones stretching para unidades  $\text{TiO}_4$  en diferentes materiales, aparecen a alrededor de  $750$   $\text{cm}^{-1}$ , mientras que aquellas para unidades  $\text{TiO}_6$  ocurren a  $650$   $\text{cm}^{-1}$  o menos [135]. Así también, la aparición e incremento en la intensidad de la banda a  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  son explicados en términos de la formación de enlaces puente Si-O-Ti, los cuales pueden ser resultado de reacciones de policondensación hidrolítica y que fortalecen la estructura del sólido durante el tratamiento térmico (Figs. 3.40, 3.41 y 3.42). Estos tratamientos térmicos provocan que un gran número de iones  $\text{Ti}^{4+}$  se incorporen al esqueleto del sólido y posiblemente estresan su estructura distorsionando los tetraedros  $\text{SiO}_4$ , lo cual puede ser observado en los espectros

Raman como una pérdida en la intensidad de las señales en 420 y 605  $\text{cm}^{-1}$  [132].

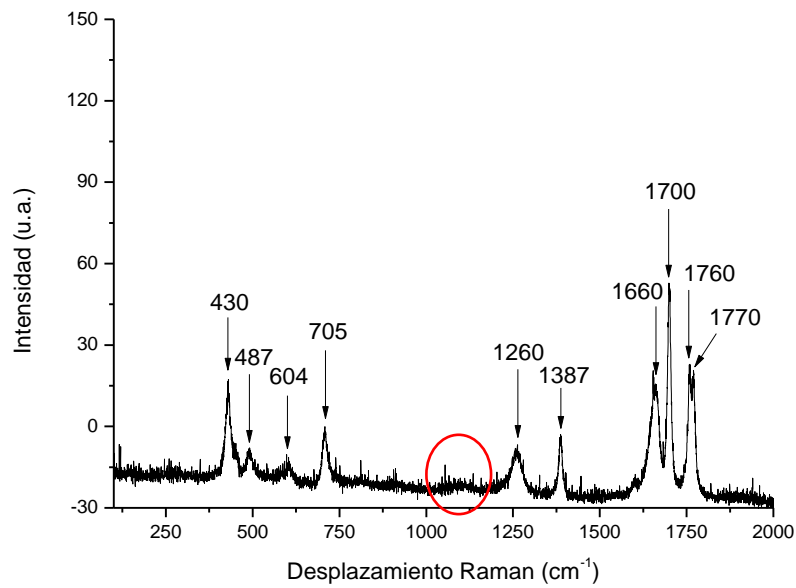


Fig. 3.41. Espectro micro-Raman de T5SMP/NS-1.

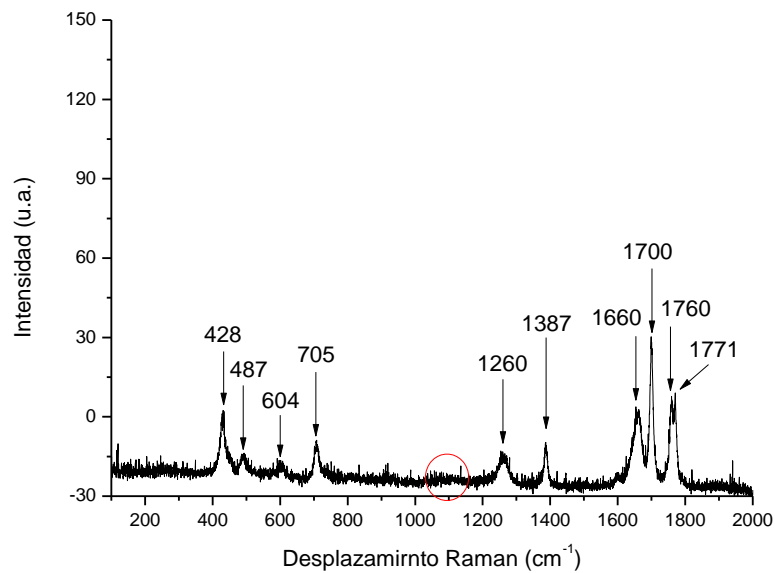


Fig. 3.42. Espectro micro-Raman de T5SMP/NH-1.

### 3.5. Análisis por espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.

Aunque la posición de la banda de absorción UV-Vis para semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía para su banda prohibida ( $E_g$ ) es difícil. Sin embargo, aplicando el formalismo Kubelka-Munk a los datos obtenidos de los espectros de reflectancia difusa (RD) de una muestra sólida, es posible conocer  $E_g$  sin ambigüedad a partir de la siguiente ecuación [136]:

$$\alpha (h\nu) = B(h\nu - E_g)^{m/2} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

donde se tiene:  $\alpha$ , coeficiente de absorción;  $h\nu$ , energía del fotón absorbido; B, constante de absorción;  $E_g$ , energía de la banda prohibida (*Band Gap*);  $m$ , 1 para una transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción o 2 para una transición indirecta.

En general, la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) puede determinarse utilizando los espectros de absorción UV-Vis, extrapolando la línea recta construida con los datos de la parte lineal del espectro Absorbancia vs.  $\lambda$ , hasta interceptar el eje de abscisas ( $\lambda$ ). Cuando  $\alpha$  es igual a cero, la Ec. (3.1) se reduce a la expresión:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

tal que la longitud de onda ( $\lambda$ , nm) correspondiente a dicha extrapolación, se convierte a unidades de energía (eV).

Alternativamente, el cálculo de  $E_g$  se puede realizar haciendo una transformación Kubelka-Munk de los espectros de reflectancia difusa [137,138], como se describe a continuación. Considerando que un material dispersa en un alto grado la radiación incidente y que el coeficiente de dispersión K-M es independiente de la longitud de onda, al sustituir la función Kubelka-Munk en la Ec. (3.1) se puede escribir:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = B(hv - E_g). \quad \text{Ec. (3.3)}$$

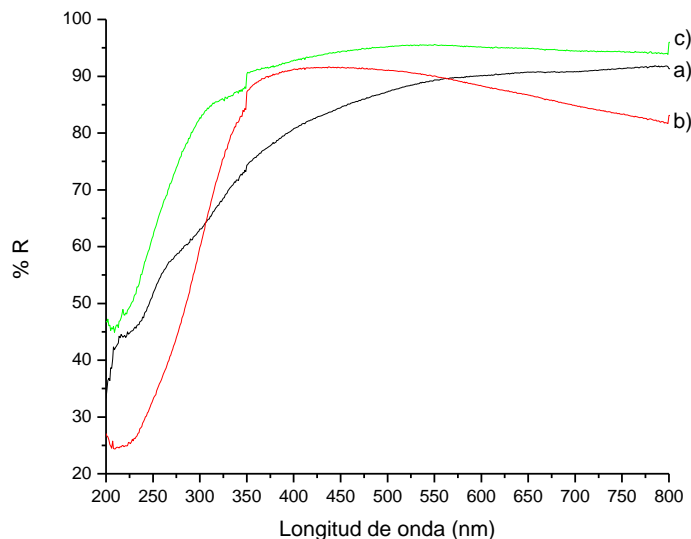
Por tanto, obteniendo  $F(R_\infty)$  a partir de la ecuación de Kubelka-Munk

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty), \quad \text{E. (3.4)}$$

donde K es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión y  $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ , entonces a partir de un gráfico de  $[F(R_\infty)hv]^2$  vs.  $hv$  se puede obtener la energía de banda prohibida para un sólido en forma de polvo; de hecho es lo mismo que graficar  $(\alpha_b hv)^{1/n}$  vs.  $hv$ , la recta que se obtiene en el borde de absorción es tangente a la curva representada e intercepta al eje de abscisas a un valor  $h\nu$  que es igual a la energía de la banda prohibida del sólido.

A fin de evitar las dificultades para obtener  $E_g$  mediante espectroscopía UV-Vis en muestras dispersadas en solvente, nuestras mediciones de reflectancia difusa (RD) se realizaron directamente sobre muestras secas. De este modo se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de la nanosílice pura SMP/NH-2 y de las micro/nanosílices dopadas al 1 % con titanio, TSMP/NH-1 y TSMP/NS-1, que se presentan en la Fig. 3.43.

En la Fig. 3.43 se observa que a unos 380 nm ocurre una clara disminución de la reflectancia para el material TSMP/NH-1, es decir, se define bien el borde de reflectividad. Para los materiales SMP/NH-2 y TSMP/NS-1, la región en que disminuye su reflectividad está menos definida, menos para la sílice pura. Luego entonces, estos resultados parecen indicar que las propiedades optoelectrónicas de los materiales estudiados no solo son influidas por la naturaleza del componente semiconductor, sino posiblemente también por el tamaño de sus partículas o cristales.



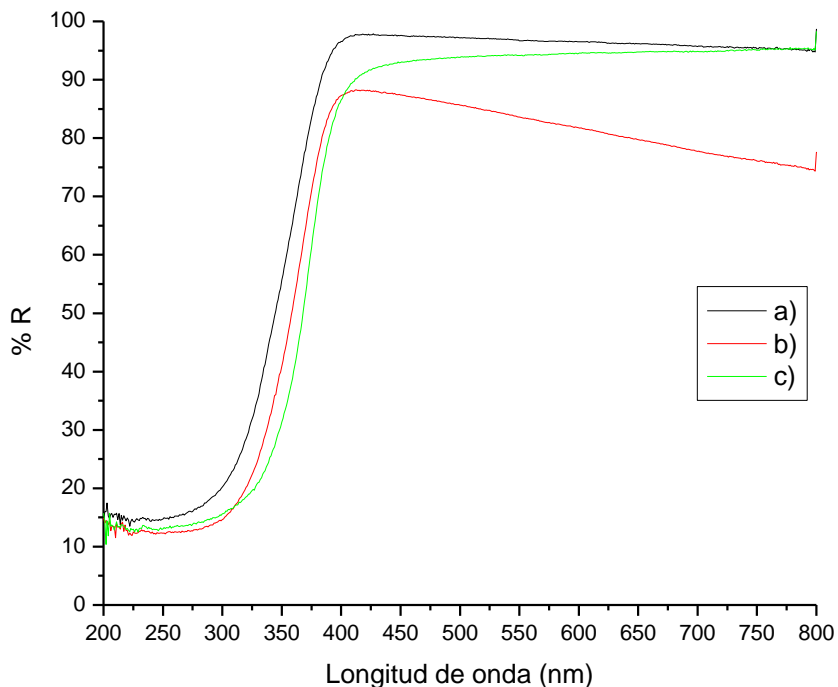
**Fig. 3.43.** Espectros RD UV-Vis de las muestras: a) SMP/NH-2, b) TSMP/NH-1 y c) TSMP/NS-1.

En efecto, los espectros UV de reflectancia difusa mostrados en la Fig. 3.43 tienen características muy diferentes a las observadas para materiales másicos similares previamente estudiados, particularmente para el caso de SMP/NH-2 (nanosílice pura) [139]; el rasgo más notable de estos espectros es el intervalo de

longitudes de onda relativamente grande (200 a 350 nm), en el que la reflectancia se incrementa hasta definirse el borde de reflexión.

De cualquier modo, de acuerdo con la Fig. 3.43, la reflectancia de los materiales (%R) se incrementa en el orden SMP/NH-1 < TSMP/NH-1 < TSMP/NS-1, mientras que la absorbancia disminuye en el mismo orden (se incrementa en el orden inverso). Pero el hecho más importante es que TSMP/NS-1 es el material para el que la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, requiere la absorción de los fotones con la menor longitud de onda (en el borde del UV cercano). Tomando en cuenta esta característica de los espectros de reflectancia difusa de la Fig. 3.43, podemos tener una idea cualitativa de la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción para cada uno de los materiales; el desplazamiento del borde de reflectancia a 350 nm para los materiales TSMP/NS-1 y TSMP/NH-1, es una característica de materiales semiconductores con tamaños nanométricos de partícula que se denomina “desplazamiento al azul” y que se asocia con transiciones directas entre las bandas de valencia y conducción [140].

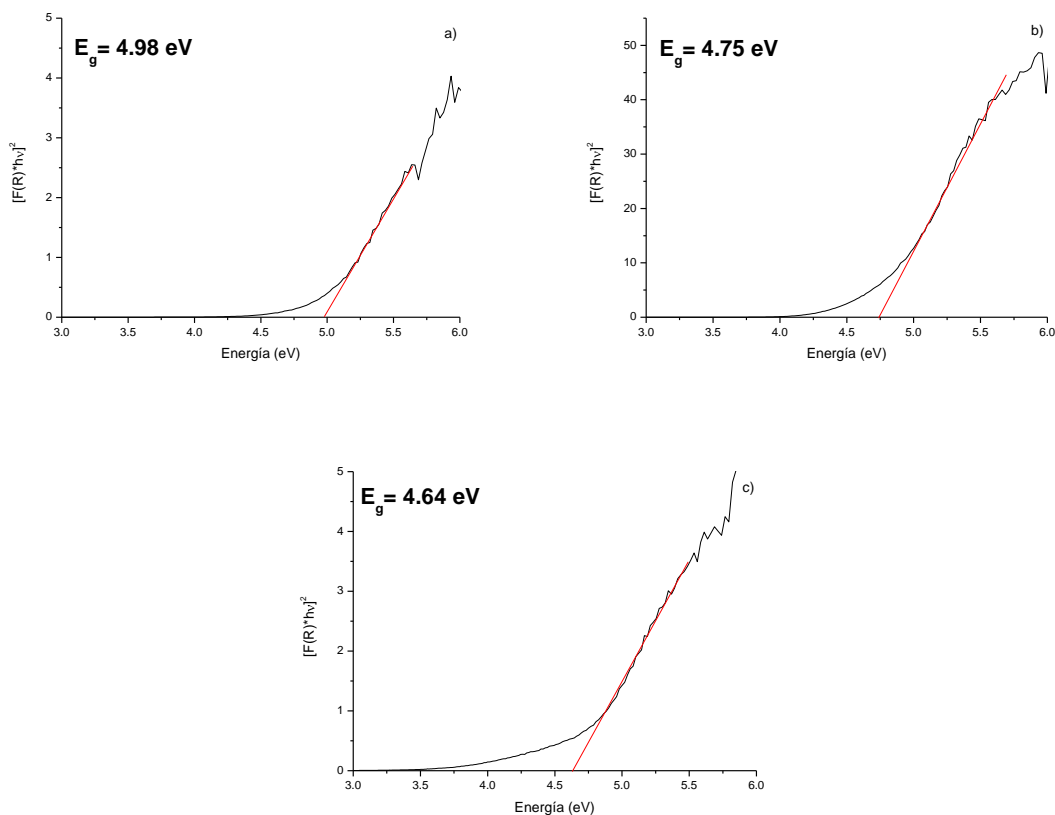
El análisis por reflectancia difusa UV-Vis también se realizó a los materiales de la misma clase, pero dopados con 5 % de TiO<sub>2</sub>. En la Fig. 3.44 se muestran los espectros de reflectancia difusa para los materiales T5SMP/NS-1, T5SMP/NH-1 y T5SMP/NH-2. En estos espectros el borde de reflectividad aparece claramente definido para cada material, en contraste con lo observado para los materiales SMP/NH-2 y TSMP/NS-1. Dicho borde de reflectividad aparece a unos 400 nm y la reflectividad para los tres materiales dopados con 5% de TiO<sub>2</sub> es del orden de 90%, cualidad que puede asegurar una buena determinación de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) mediante análisis por reflectancia difusa.



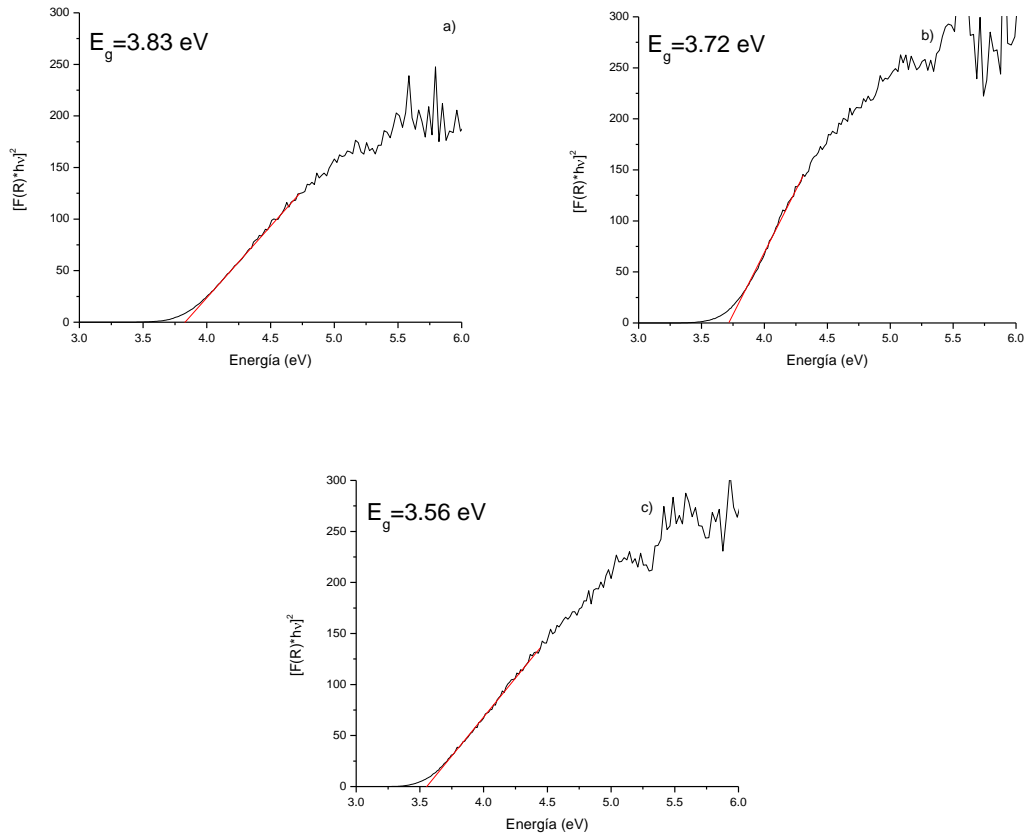
**Fig. 3.44.** Espectros RD UV-Vis de las muestras: a) T5SMP/NS-1, b) T5SMP/NH-1 y c) T5SMP/NH-2.

Las diferencias entre los espectros RD de las Figs. 3.43 y 3.44, evidencian que el incremento de la reflectancia observado en cierto intervalo de longitudes de onda, es una propiedad optoelectrónica del dopante ( $\text{TiO}_2$ ); en este sentido, cabe resaltar que para las sílices dopadas con 5% de  $\text{TiO}_2$ , dicho incremento es más pronunciado y ocurre en un intervalo más corto de longitud de onda, que para las sílices dopadas con 1% de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el hecho de que los espectros RD de los materiales en cada grupo de la misma composición química sean diferentes, es evidencia de que las propiedades optoelectrónicas dependen de algo más que la naturaleza química del semiconductor, como se explicará más adelante.

Los espectros de reflectancia difusa de todos los materiales después del tratamiento Kubelka-Munk, se muestran en la Fig. 3.45 para la nanosílice pura SMP/NH-2, así como para las nanosílices dopadas con 1% de  $\text{TiO}_2$  denominadas TSMP/NH-1 y TSMP/NS-1. Para los materiales T5SMP/NS-1, T5SMP/NH-1 y T5SMP/NH-2, los gráficos Kubelka-Munk se muestran en la Fig. 3.46.



**Fig. 3.45.** Espectros RD transformados por tratamiento Kubelka-Munk, para materiales: a) TSMP/NS-1, b) TSMP/NH-1 y c) SMP/NH-2.



**Fig. 3.46.** Espectros de reflectancia difusa transformados por tratamiento Kubelka-Munk, para materiales: a) T5SMP/NS-1, b) T5SMP/NH-1 y c) T%SMP/NH-2.

La intersección entre el ajuste lineal y el eje de energías de los fotones incidentes, permite obtener el valor de  $E_g$  con alto grado de certidumbre. En la Tabla 3.2 se resumen los valores de  $E_g$  para todos los materiales estudiados.

**Tabla 3.2.** Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los materiales tipo TSMP/NS y TSMP/NH con cargas de 1 y 5%.

MUESTRA	ORDENADA AL ORIGEN	PENDIENTE	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	$E_g$ (ev)
SMP/NH-2	-19.13671	4.1241	0.99106	4.64
TSMP/NS-1	-19.27711	3.87088	0.99418	4.98
TSMP/NH-1	-231.97113	48.84792	0.99043	4.75
T5SMP/NH-2	-552.67283	155.23691	0.99739	3.56
T5SMP/NS-1	-543.87488	141.83134	0.99602	3.83
T5SMP/NH-1	-917.52943	246.74009	0.99151	3.72

El resultado más notable al aplicar el tratamiento cuantitativo Kubelka-Munk, es que los materiales con la mayor carga de dopante tienen valores más bajos de energía de banda prohibida ( $E_g$ ), respecto a los materiales con una carga del 1 %. Mientras las sílices dopadas con 5 % de fase activa tienen su máximo de absorbancia a 400 nm, las sílices dopadas con 1 % de fase activa lo tienen a unos 350 nm, por lo que de acuerdo con la Ec. (3.2) tendrán energías de banda prohibida más grandes, como se adelantó al analizar los espectros de la Fig. 3.43.

El significado de este resultado es muy importante, ya que pone claramente en evidencia que en los materiales dopados con 1% de  $TiO_2$ , la fase activa se encuentra mucho más dispersa en la matriz de la sílice, que aquella en las sílices dopadas con una carga de 5%. De otro modo, el resultado indica que las partículas de  $TiO_2$  anatasa presentes en los materiales TSMP/NS-1 y TSMP/NH-1, son más pequeñas que aquellas presentes en las sílices dopadas con 5 % de  $TiO_2$ . La no detección de la fase  $TiO_2$  por medio del análisis DRX en las sílices dopadas con 1% de  $TiO_2$  podría ser explicado por la gran dispersión de la fase activa y su incorporación homogénea con alta dispersión a la matriz de la sílice; estas características estructurales sin lugar a dudas deben ser un factor de influencia sobre la actividad catalítica de los materiales.

Aunque la técnica RD no es tan sensible como la técnica de absorción UV-Vis, frente a cambios pequeños en las propiedades optoelectrónicas de los materiales, los resultados que aquí se presentan indican que la energía de banda prohibida de polvos semiconductores puede ser determinada con certidumbre. Si bien el análisis por espectroscopía Raman no permitió evidenciar claramente la presencia de  $\text{TiO}_2$  en las sílices dopadas de los tipos TSMP/NS y TSMP/NH, mediante el análisis por reflectancia difusa UV-Vis fue posible obtener la prueba de su presencia y medir los valores correspondientes de energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Como el valor de  $E_g$  usualmente reportado para  $\text{TiO}_2$  másico es de 3.4eV, parecería que los valores obtenidos para nuestros materiales son erróneos, sin embargo, el incremento del ancho de banda prohibida con la reducción en el tamaño de un cristal de material semiconductor, es un fenómeno bien documentado que se atribuye a efectos cuánticos determinados por el tamaño subnanométrico de dichas partículas [141,142].

En efecto, es bien conocido que las nanopartículas de un semiconductor tienen propiedades diferentes que el mismo semiconductor en su forma másica. Por ejemplo, los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) en nanopartículas pueden tener energías (*i. e.*, potenciales de reducción) que son diferentes de aquellas del borde de la banda de conducción ( $E_c$ ) del semiconductor másico en contacto con la misma solución [143]. Mediante técnicas espectroscópicas [144,145] o electroquímicas [146,147], se ha demostrado que el nivel de Fermi de electrones en partículas muy pequeñas es función de la intensidad de irradiación (el potencial se torna más negativo, según se incrementa el flujo de fotones) y que el potencial puede ser considerablemente más negativo que aquél predicho a partir de  $E_c$  para el semiconductor másico. Esta “*fotorecarga*” de las partículas del semiconductor puede promover reacciones que ocurren a potenciales más negativos que  $E_c$ .

Los valores de energía de banda prohibida resumidos en la Tabla 3.2, concuerdan con otra gran diferencia entre las propiedades optoelectrónicas de partículas muy pequeñas y sus contrapartes másicas [148]. Esta diferencia consiste en que el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda más cortas, *i. e.*, la banda prohibida óptica ( $E_{g,opt}$ ) se incrementa al disminuir el tamaño de partícula; en estas partículas  $E_{g,opt}$  es más grande que la banda prohibida,  $E_g$ , de partículas más grandes o de materiales másicos. Este efecto ha sido tratado por medio de diferentes modelos [81,148-150].

El modelo teórico basado en el concepto “*Burstein shift*” (desplazamiento Burstein) explica el desplazamiento del borde de absorción y la existencia de energías electrónicas (poderes reductores) mayores que aquellas del borde de la banda de conducción ( $E_c$ ) para pequeñas partículas de semiconductor en sistemas fotoquímicos. En este modelo, altas concentraciones de electrones fotoinducidos en las partículas del semiconductor elevan el nivel de Fermi ( $E_f$ ) a la banda de conducción, tal que el semiconductor se torna degenerado. Bajo estas condiciones la energía necesaria para excitar electrones ópticamente desde la banda de valencia a la banda de conducción, será más grande que la separación mínima entre las mismas (banda de energía prohibida,  $E_g$ ) debido a la conservación del momentum. Esto provoca un desplazamiento del borde de absorción y produce electrones a la energía  $E_f$  (arriba de  $E_c$ ), haciendo posible la transferencia de electrones hacia un electrodo colector o a oxidantes con potenciales negativos de  $E_c$ , cuando las partículas del semiconductor son fuertemente irradiadas.

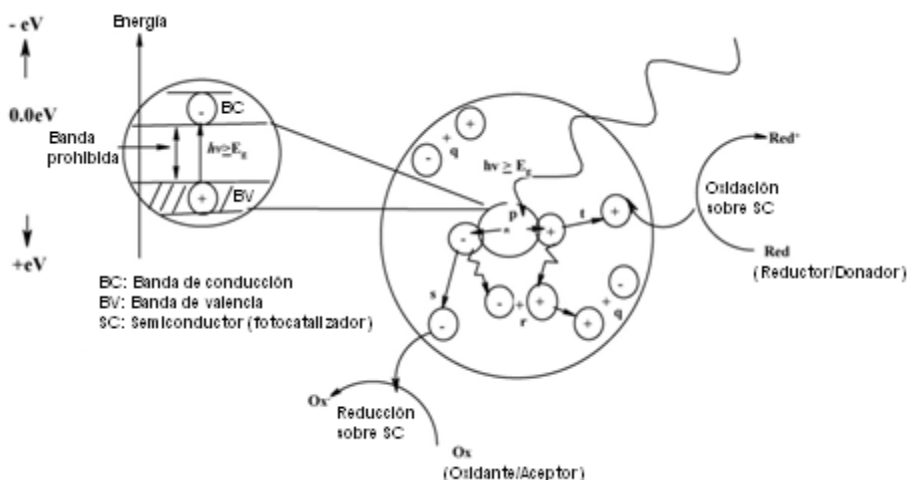
Desde el punto de vista cuantitativo, un modelo que considere el desplazamiento en  $E_{g,opt}$  y  $E_f$  por el efecto de recarga, puede ser derivado en base a la teoría bien establecida sobre la física de semiconductores [151,152]. Para semiconductores intrínsecos o ligeramente dopados, el nivel de Fermi ( $E_f$ ) está dentro de la banda prohibida (band gap). Cuando  $E_f$  está separado por más de  $4kT_e$  desde cualquier borde de banda (donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T_e$  es la temperatura del electrón), se dice que el semiconductor es no

degenerado [151]. Cuando la concentración de electrones en la masa se hace alta, por ejemplo, aumentando la cantidad de dopante, el semiconductor se vuelve degenerado y  $E_f$  se encontrará dentro de la banda de conducción.

Los semiconductores con una masa efectiva pequeña de electrones, resultado de una marcada curvatura en el fondo de una banda de conducción que posee una pequeña densidad efectiva de estados, se tornan degenerados a concentraciones de electrones relativamente bajas. En tal semiconductor degenerado, la elevación del nivel de Fermi por arriba del fondo de la banda de conducción,  $E_f - E_c$ , se incrementa rápidamente con el incremento en la concentración de electrones. El punto más importante es que en partículas muy pequeñas la concentración de electrones puede ser muy alta, incluso con un pequeño exceso de electrones por partícula; de manera similar a como el exceso de electrones produce efectos en la banda de conducción (o degeneración en materiales semiconductores tipo-n), el exceso de huecos puede producir efectos en la banda de valencia y degeneración de materiales semiconductores tipo-p.

### 3.6. Pruebas fotocatalíticas.

Desde hace unos años, la investigación de nuevos métodos para la destoxicación de aguas ha sido dirigida hacia procesos que produzcan la destrucción del contaminante en vez de un simple cambio de fase. La fotocatalisis heterogénea es un procedimiento mediante el cual un semiconductor irradiado con luz UV-Vis (usualmente la forma anatasa del óxido de titanio) produce electrones y huecos positivos fotoexcitados, los cuales pueden emigrar hacia la superficie del material y participar en reacciones que son parte de un ciclo catalítico cerrado (Fig. 3.47). En fase acuosa, la superficie irradiada produce radicales hidroxilo, que junto a otras especies altamente oxidantes pueden atacar contaminantes oxidables [153].



**Fig. 3.47.** Representación esquemática de procesos fotofísicos y fotoquímicos, producidos por la activación de un cluster semiconductor al absorber un fotón: (p) fotogeneración del par electrón/hueco, (q) superficie de recombinación, (r) recombinación en la masa, (s) difusión de aceptor y reducción sobre la superficie de la partícula de SC, y (t) oxidación del donador sobre la superficie de la partícula de SC (semiconductor) [154].

La fotocatalisis puede definirse como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. El catalizador activado por la absorción de luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado ( $C^*$ ) o mediante la aparición de pares electrón/hueco, si el catalizador es un semiconductor ( $e^-$  y  $h^+$ ). En el segundo caso, los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos positivos, de modo que el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.



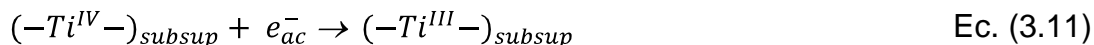
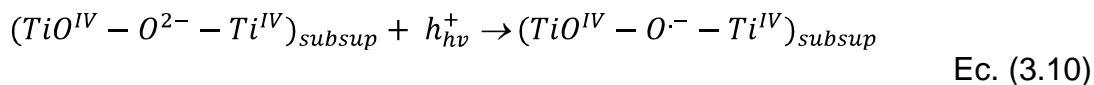
Aunque el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas sigue siendo tema de discusión [155,156], la evidencia experimental acumulada soporta la idea de que el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) es la principal especie oxidante responsable de la foto-oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados. El primer efecto, tras la absorción de la radiación con una energía suficiente para provocar el paso del electrón de la banda de valencia a la de conducción (UV cercano,  $\lambda < 387 \text{ nm}$ ), es la generación de pares electrón-hueco que se separan en electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (Ec. 3.8)



Como la vida media de estos portadores de carga es del orden de nanosegundos, poco después de formarse se pueden recombinar y el semiconductor (SC) se desactiva (Ec. 3.9).



Si se dan las condiciones, dichos portadores de carga pueden migrar hacia la superficie del semiconductor [157] donde el hueco es atrapado por trampas de energía subsuperficial ( $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{\text{IV}}$ ), mientras que el electrón lo es por trampas superficiales ( $-\text{Ti}^{\text{IV}}-$ ) y/o trampas externas (Ecs. 3.10 y 3.11),



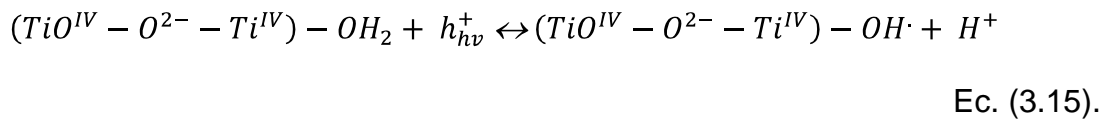
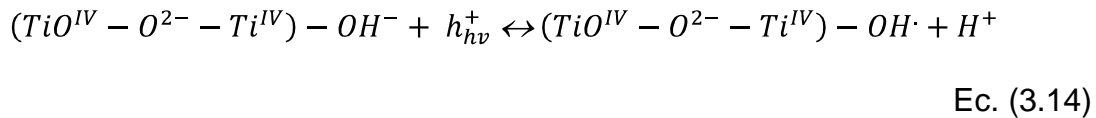
mediante la transferencia interfacial con donantes de electrones ( $Red_{2, ads}$ ) y captadores de electrones ( $Ox_{1, ads}$ ), respectivamente (Ecs. 3.12 y 3.13).



La adsorción de especies en una superficie heterogénea altera los potenciales de óxido-reducción. Por ejemplo, potencial redox del par  $OH^\bullet/OH^-$  adsorbido sobre el  $TiO_2$  ha sido estimado en +1.5 V; el mismo par en medio acuoso homogéneo (pH 3) tiene  $E_{redox}$  igual a 2.62 V.

La recombinación de los pares generados (Ec. 3.7) requiere que  $Red_1$  y  $Ox_1$  estén previamente adsorbidos en la superficie antes de la excitación del catalizador por la luz. Los disolventes activos oxidorreductoramente también actúan como donantes y aceptores de electrones.

Para una superficie hidratada e hidroxilada de  $TiO_2$ , los huecos atrapados generan radicales  $OH^\bullet$  enlazados a la superficie (Ecs. 3.14 y 3.15)



Debe hacerse hincapié que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (Ec. 3.9)



y para prevenir esto el electrón es capturado por oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido (Ec. 3.16)



que puede ser reducido al dianión peróxido  $\text{O}_2^{2-}$ . En todo caso, sea cual sea la ruta de formación, es de sobra conocido que el oxígeno y el agua son esenciales para los procesos de fotomineralización en presencia de  $\text{TiO}_2$ . No hay degradación en ausencia de alguno de ellos. Además, estas especies oxidantes formadas (en particular, los radicales hidroxilo) reaccionan rápidamente con la mayoría de las sustancias orgánicas. En compuestos aromáticos se produce la hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación-adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen  $\text{CO}_2$ .

Dos lugares diferentes pueden ser identificados en la superficie de las partículas irradiadas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$  reticular y  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^{-}$  superficial. Los compuestos orgánicos se adsorben en los hidroxilos superficiales, pero el oxígeno molecular lo hace en el  $\text{Ti}^{\text{III}}$  formando  $\text{O}_2^{-\bullet}$ . Los radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  se forman en el  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^{-}$  superficial y pueden difundir para reaccionar con el substrato en solución. Aunque esta última afirmación origina controversias, diversos autores concuerdan en que las especies oxidantes fotogeneradas no migran lejos de la superficie del catalizador y que el proceso de degradación debe ocurrir en la superficie o a unos

pocos átomos de distancia de ella; la continua oxidación de los posibles intermediarios termina en la completa mineralización del contaminante original produciendo  $\text{CO}_2$ .

En general, los aspectos más importantes que hacen a la tecnología basada en procesos de fotodegradación, susceptible de ser aplicada para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados son los siguientes:

- a) El proceso tiene lugar a temperatura ambiente.
- b) La oxidación de las sustancias orgánicas hasta  $\text{CO}_2$  puede ser completa.
- c) El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera.
- d) El catalizador es barato, inocuo y puede reutilizarse muchas veces.
- e) El catalizador puede ser fijado en diferentes matrices inertes.
- f) La energía necesaria puede obtenerse de una fuente renovable como el Sol.

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es con mucho el semiconductor mejor dotado respecto de las consideraciones anteriores. Sin embargo, la investigación sobre su utilización como fotocatalizador no solo se centra en la degradación de contaminantes orgánicos en específico, sino en la optimización de sus propiedades mediante estrategias que involucran:

- a) Modificaciones de  $\text{TiO}_2$  mediante dopado o metalizado, sensibilización con pigmentos o por tratamientos que modifiquen su estructura.
- b) Inmovilización del catalizador en un soporte eliminar la necesidad de separarlo del agua después de su tratamiento.
- c) Uso de oxidantes adicionales que mejoren la velocidad de la fotodegradación.
- d) Diseño de reactores y sistemas industriales que utilicen esta tecnología, así como comparaciones económicas con otros procesos alternativos.
- e) Fotocatalizadores alternativos al  $\text{TiO}_2$ .

Uno de los aspectos donde más se ha trabajado para optimizar los procesos fotocatalíticos es el catalizador mismo, intentando mejorar tanto sus características superficiales como su actividad semiconductor, y haciéndolo sensible a longitudes de onda mayores que permitan utilizar radiación de más bajo costo para su activación (*e. g.*, luz solar). De acuerdo con los objetivos de este trabajo, nuestro interés se centró en:

- a) la obtención de fotocatalizadores basados en sílice dopada con  $\text{TiO}_2$  con una superficie activa muy desarrollada,
- b) el tratamiento de aguas contaminadas con orgánicos específicos como colorantes y herbicidas,
- c) la influencia de oxidantes adicionales, y
- d) el uso de la radiación solar como fuente de energía para la activación de fotocatalizadores.

### **3.6.1. Fotodegradación de Naranja Ácido 52 en solución acuosa sobre materiales de tipo TSMP/NS y TSMP/NH.**

Los efluentes desechados por la industria textil, alimentaria y papelera tienen gran impacto sobre el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual generados con un alto contenido de materia orgánica y una fuerte coloración. Los colorantes utilizados por esas industrias (principalmente compuestos azóicos) son compuestos químicos xenobióticos que no se encuentran en forma natural en la biósfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Por la complejidad estructural que presentan estas sustancias, las plantas de tratamiento convencionales sólo remueven un bajo porcentaje de ellas, razón por la cual es usual que los efluentes contaminados con colorantes sean desechados sin tratamiento; los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales (adsorción, floculación, biológicos, lodos activados, etc.) no pueden degradar completamente los compuestos orgánicos contaminantes, o

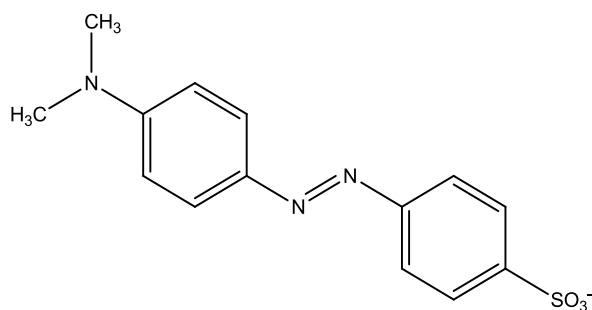
generan contaminantes secundarios que pueden ser tóxicos para el medio ambiente y que requieren de un tratamiento adicional para su eliminación [158-160].

Una alternativa al tratamiento convencional de aguas residuales es la oxidación fotocatalítica (fotocatálisis), ya que las investigaciones en este campo han demostrado que se puede lograr la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones, con una baja generación de contaminantes secundarios (Procesos de Oxidación Avanzada, POA's). Mediante fotocátalisis heterogénea, la degradación del contaminante se realiza excitando un catalizador (óxidos semiconductores) con radiación ultravioleta y/o solar, para generar especies químicas altamente reactivas ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^{\bullet}$  y/o  $OH^{\bullet}$ ) que son las responsables de la oxidación de los contaminantes [161,162].

Además de las propiedades fotoconductoras, las características texturales y estructurales de un catalizador también juegan un importante papel en cualquier proceso catalítico en el que se involucre [163,164]. Es un hecho que la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas es determinada por la superficie activa desarrollada del catalizador y, en el caso del  $TiO_2$ , por la presencia de la fase anatasa estabilizada [165]. De este modo, el  $TiO_2$  es un fotocatalizador que genera grandes expectativas, ya que puede ser sintetizado con una elevada superficie específica y con una conveniente estructura mesoporosa para no generar problemas difusionales que limiten la velocidad del proceso fotocatalítico. Sin embargo, los materiales con estas propiedades texturales son comúnmente preparados empleando el método hidrotérmico asistido por agentes estructurantes (plantillas fabricadas con grandes moléculas surfactantes), los cuales, al ser eliminados por tratamiento térmico, pueden causar la destrucción de la estructura porosa del material en la mayoría de los casos [166].

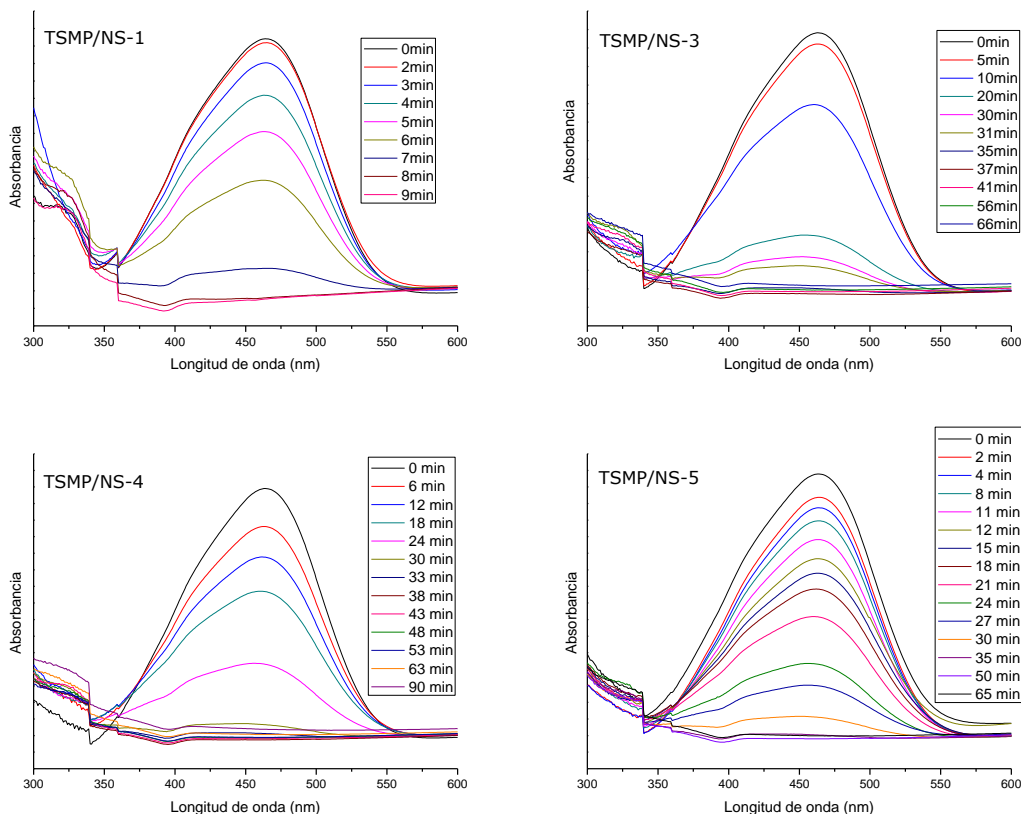
Por las razones antes expuestas, fue que en la presente investigación se planteó como objetivo de trabajo sintetizar sílices dopadas con titanio, constituidas de partículas esféricas con dimensiones micro/nanométricas y con la fase activa

altamente dispersada. La actividad fotocatalítica de estos óxidos mixtos particulados, fue evaluada en la fotodegradación del azo-compuesto Naranja Ácido 52 (Fig. 3.48) en solución acuosa; el naranja de metilo es un compuesto estable y típico representante de los azo-compuestos utilizado por la industria textil y de alimentos; cuando el grupo azo está conjugado con dos grupos aromáticos, el compuesto absorbe radiación de la región visible del espectro electromagnético y presenta coloración intensa.



**Fig. 3.48.** Estructura molecular del Naranja Ácido 52 o Naranja de Metilo (NM) (nombre químico 4-[4-(dimetil-amino)-fenil-azo]-bencen-sulfonato de sodio y fórmula molecular  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ )

Todas las pruebas catalíticas con los materiales de tipo TSMP/NS y TSMP/NH, se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción. Para confirmar la reacción de degradación y seguir el curso de la misma en el tiempo, periódicamente se retiraron alícuotas de la mezcla de reacción contenida en el reactor para fotoquímica, las cuales fueron analizadas por medio de un espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm, en el cual está comprendido el máximo de absorción del colorante (460 nm). En la Fig. 3.49 se muestran resultados típicos del seguimiento de la reacción de fotodegradación hasta por periodos de 90 min, usando como fotocatalizadores a los materiales del tipo TSMP/NS.



**Fig. 3.49.** Variación del máximo de absorbancia como función del tiempo, en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso sobre materiales de tipo TSMP/NS.

Todos los materiales mostraron ser catalíticamente activos, salvo TSMP/NS-2 que sorpresivamente no mostró actividad alguna. Como se desprende de las Figs. 3.49 y 3.50, el colorante fue degradado a diferentes velocidades, destacando el material TSMP/NS-1 como el más activo de todos. De cualquier modo, en todas las pruebas ocurrió la completa decoloración de la solución y sin formación de residuo alguno. El análisis espectroscópico mostró que aproximadamente entre 10 y 35 min, según el material probado, la absorbancia se redujo prácticamente a cero y la solución acuosa de Naranja A52 se decoloró completamente. Esta decoloración de la solución acuosa se asoció a la completa mineralización del colorante, como resultado del proceso de fotodegradación por acción de los materiales probados bajo irradiación intensa con luz ultravioleta.

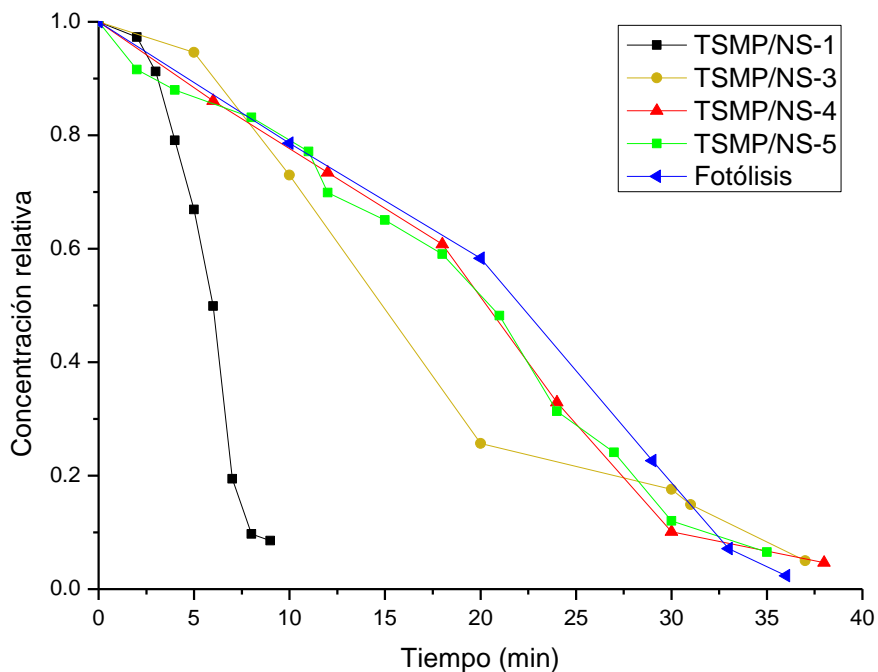
Aunque no se realizaron mediciones paralelas de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) o demanda química de oxígeno (COD, por sus siglas en inglés), por análisis GC-MS se confirmó sólo la presencia de pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> disuelto en la fase acuosa decolorada.

Cabe hacer notar que la sílice dopada más activa TSMP/NS-1, es el material que mostró la tercera mejor superficie específica (300 m<sup>2</sup>/g) dentro de la serie de materiales tipo TSMP/NS, así también, un desplazamiento al azul del borde de absorbanza (350 nm) y la mayor banda prohibida (4.98 eV).

En general, todos los materiales estudiados exhibieron este tipo de propiedades optoelectrónicas, las cuales son características de semiconductores con partículas de tamaño manométrico o incluso de tipo “cluster”, según se explicó en la sección correspondiente al análisis de los materiales por espectroscopia UV de reflectancia difusa; TiO<sub>2</sub> másico tiene un borde de reflectancia en alrededor de 400 nm y una energía de banda prohibida de unos 3.4 eV. De acuerdo con estas consideraciones, la alta actividad fotocatalítica de TSMP/NS-1 debe ser resultado de un alto grado de dispersión de la fase activa (1%), en forma de partículas nanométricas sobre la superficie nada despreciable del óxido mixto TSMP/NS-1 (300 m<sup>2</sup>/g).

A partir de la información recabada mediante el análisis espectroscópico UV-Vis, se construyeron los perfiles de actividad fotocatalítica ( $C_t/C_o$  vs. tiempo) de los materiales del tipo TSMP/NS que se muestran en la Fig. 3.50. Más allá de los errores de medición debidos al operador o a la capacidad de detección del equipo analítico utilizado, estos perfiles muestran que la degradación del azo-colorante ocurre prácticamente al 100%, en presencia de todos los materiales probados, pero a diferentes tiempos y a diferentes velocidades. Estas pruebas catalíticas ponen en evidencia que la fotoactividad depende con mucho del grado de dispersión de la fase activa, el cual no necesariamente está determinado por el tamaño de la superficie específica. Sólo así se puede explicar que la sílice dopada

TSMP/NS-1 con superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g, sea más activa que la sílice dopada TSMP/NS-5 con superficie específica de 500 m<sup>2</sup>/g.



**Fig. 3.50.** Perfiles de fotoactividad desarrollados durante la degradación de Naranja A52 acuoso, sobre materiales de tipo TSMP/NS.

A fin de esclarecer la naturaleza fotocatalítica de nuestros materiales, se llevaron a cabo pruebas de fotólisis con la solución acuosa del colorante, irradiándola con luz solar. Como las variaciones en la concentración del colorante fueron marginales en periodos de 3 a 4 horas (con índices de radiación solar de 11-12), no fueron incluidas en los gráficos de resultados. Sin embargo, este resultado es importante porque deja claro el papel promotor de nuestros materiales sobre la velocidad de fotodegradación del colorante en solución acuosa. También se realizó otra prueba de fotólisis como la entienden algunos autores, irradiando la solución acuosa del colorante en el reactor para fotocatalisis, pero en ausencia de cualquiera de los materiales estudiados.

A diferencia de lo reportado por Hernández *et al.* [167], sí se detectó una degradación sustantiva del colorante, similar a la lograda en presencia de los materiales menos activos. Aunque parece perturbador, este resultado parece tener explicación en el hecho de haber utilizado una lámpara con el doble de potencia (300 W) que la empleada por los autores citados.

De cualquier modo, la comparación de los perfiles de actividad fotocatalítica de los materiales probados con aquél para la degradación bajo irradiación UV en ausencia de fotocatalizador (sin olvidar la *fotoólisis* por radiación solar), confirma el papel de los materiales como fotocatalizadores.

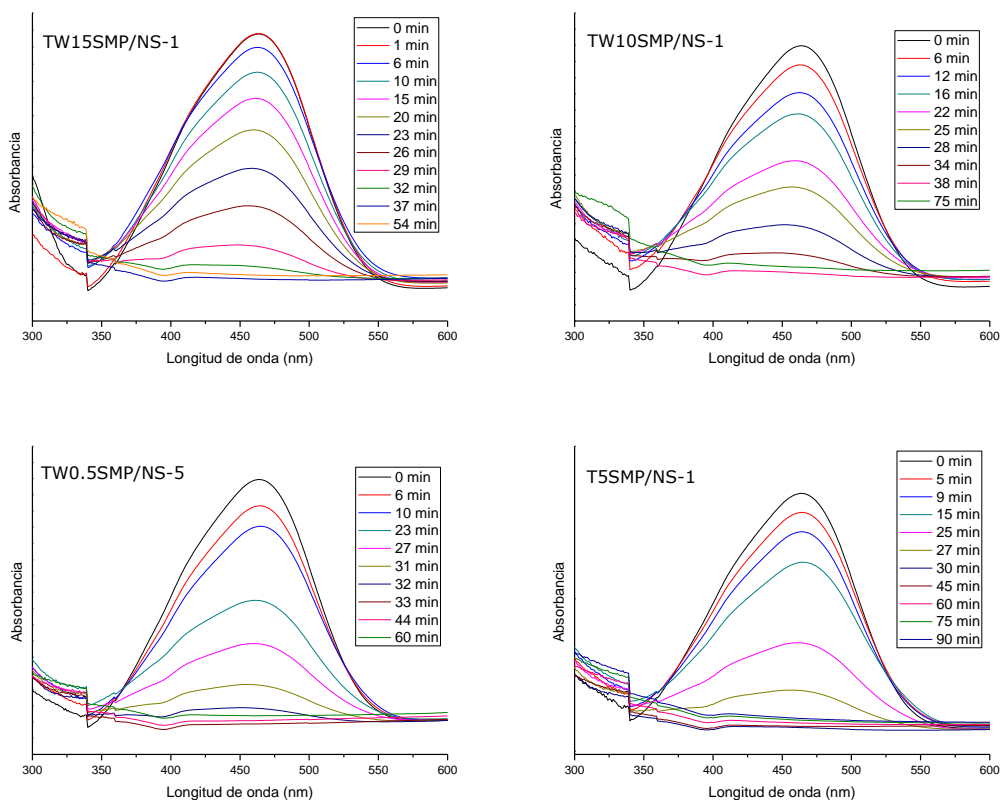
De acuerdo con el mecanismo aceptado para este tipo de reacciones, el material TSMP/NS-1 bajo irradiación intensa UV tiene la más alta capacidad reductora para producir radicales libres HO• a partir de moléculas de agua; en una experiencia previa hemos comprobado que materiales similares bajo irradiación UV, llevan a cabo en solución acuosa neutra la hidroxilación de cumarina a 7-hidroxycumarina, reacción que realmente requiere de la formación de radicales libres HO• para llevarse a cabo [139].

Nuestras experiencias también incluyeron el dopado postsíntesis del material más activo TSMP/NS-1 con dos cargas relativamente altas de tungsteno y del material TSMP/NS-5 con una carga baja de tungsteno, a fin de probar su posible efecto promotor sobre la actividad de TiO<sub>2</sub>, ya que ha sido reportado que el acoplamiento entre estos dos semiconductores hace más eficiente la separación entre portadores de carga (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) en catalizadores másicos, incrementando su actividad [140]; la elección de TSMP/NS-5 se debió a que en su clase se trata del material con la morfología mejor definida, mientras que la selección de una baja carga del segundo dopante se debió a los resultados obtenidos para cargas más altas en los materiales WxTSMP/NS-1.

En la Fig. 3.51 se muestra el curso de las reacciones de fotodegradación en presencia de los dos materiales ternarios WxTSMP/NS-1, monitoreados mediante

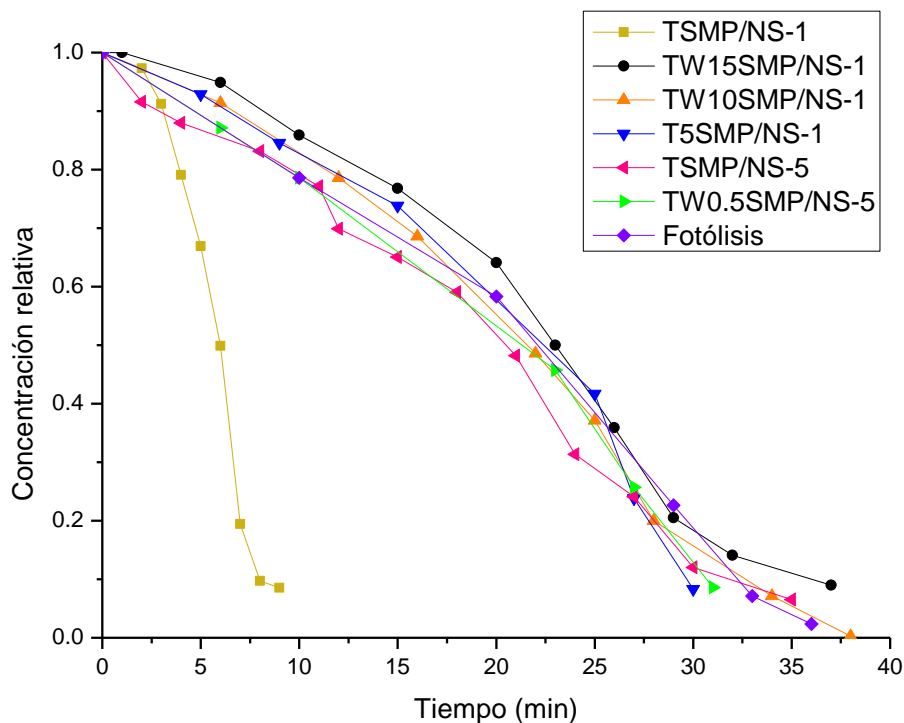
el análisis UV-Vis realizado a las mezclas de reacción respectivas. Como puede observarse, la incorporación de 10 o 15% en peso de  $WO_3$  a la superficie de TSMP/NS-1 hace que su actividad catalítica se reduzca dramáticamente, ya que el tiempo requerido para realizar la completa degradación del colorante se extendió de 10 min en TSMP/NS-1 a poco más de 35 min en los materiales ternarios.

Aunque el objetivo de estudio era claro, este último resultado indica que más que incorporar tungsteno en la estructura del óxido mixto TSMP/NS-1, la alta carga de tungsteno se depositó sobre dicha estructura como fase  $WO_3$  que bloqueó parte de la reducida porosidad del material padre, provocando una reducción del área superficial (Tabla 3.1) y de la población de sitios activos Ti, y con ello de la fotoactividad; la actividad observada para materiales  $W_x$ TSMP/NS-1 podría corresponder más al semiconductor  $WO_3$  que al  $TiO_2$  injertado en el óxido mixto.



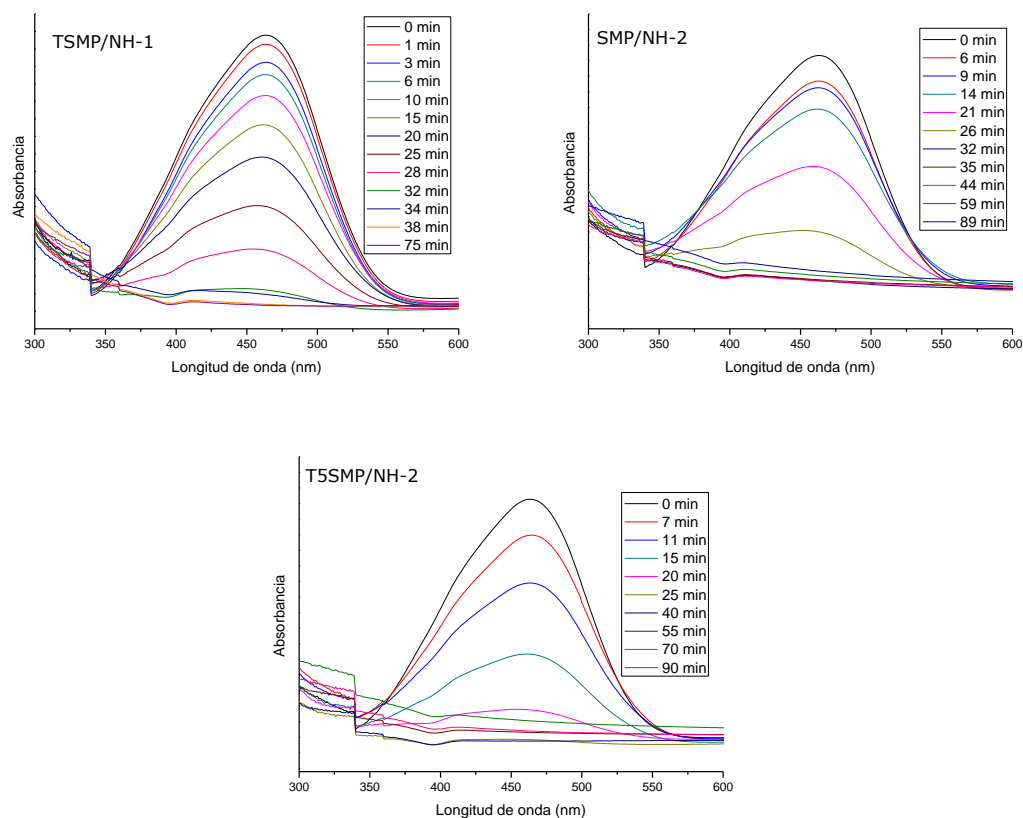
**Fig. 3.51.** Variación del máximo de absorbancia como función del tiempo, en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso sobre materiales  $W_x$ TSMP/NS.

En la Fig. 3.52 se muestran los perfiles de actividad fotocatalítica de materiales  $W_x\text{TSMP}/\text{NS-1}$ , en la degradación de Naranja A52 acuoso bajo irradiación intensa UV. Si tomamos como referencia los resultados obtenidos con  $\text{TSMP}/\text{NS-1}$ ,  $\text{T5SMP}/\text{NS-1}$  y la fotólisis, los obtenidos utilizando materiales ternarios  $W_x\text{TSMP}/\text{NS-1}$  sugieren que la reducción de superficie específica y de actividad catalítica, podría evitarse incorporando ambos metales simultáneamente a la superficie del material padre  $\text{TSMP}/\text{NS-1}$ , ya sea durante la síntesis (*in situ*) o posteriormente a la síntesis; de esta manera se obtendría una mezcla homogénea de ambos semiconductores y no la deposición de uno sobre el otro.



**Fig. 3.52.** Perfiles de actividad fotocatalítica desarrollados durante la degradación de Naranja A52 en solución acuosa, sobre materiales de tipo  $W_x\text{T5SMP}/\text{NS}$ .

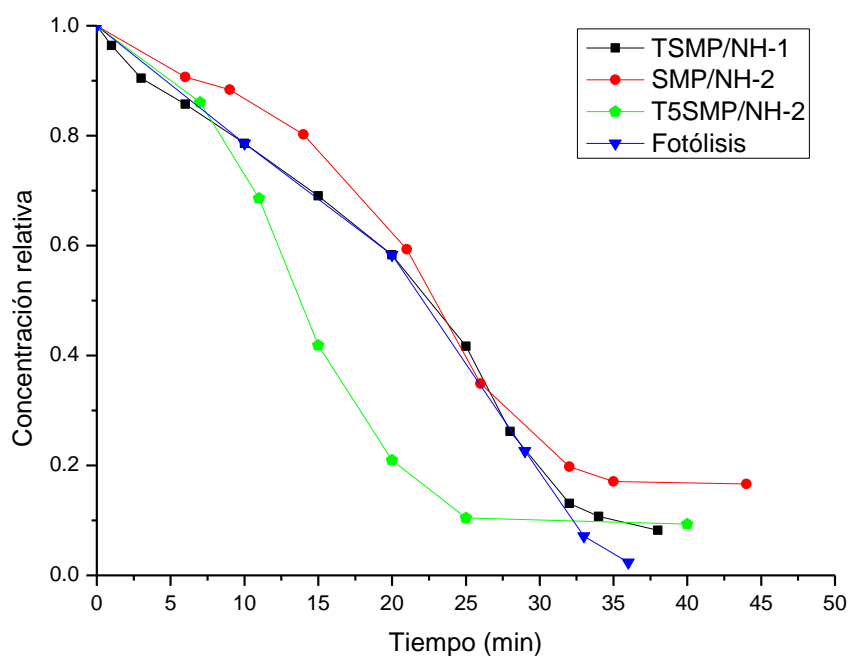
La actividad catalítica de óxidos mixtos de silicio y titanio, constituidos de partículas esféricas huecas mesoporosas, también se probó utilizando como reacción de prueba la fotodegradación del colorante Naranja A52 en solución acuosa, bajo las mismas condiciones que en las pruebas antes analizadas. En la Fig. 3.53 se muestra el seguimiento de la fotodegradación mediante análisis por espectroscopía UV-Vis, por periodos de más de 60 min. Estas pruebas indican claramente que los materiales TSMP/NH-1, SMP/NH-2 y T5SMP/NH-2, también son activos en la fotodegradación de Naranja A52 en solución acuosa, a presión y temperatura ambientes.



**Fig. 3.53.** Variación del máximo de absorbancia como función del tiempo, en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso sobre sólidos TSMP/NH.

Sin embargo, al analizar los perfiles de actividad fotocatalítica de estos materiales en la Fig. 3.54, se encontró que TSMP/NH-1 y SMP/NH-2 tienen un comportamiento similar al de los materiales constituidos de partículas esféricas con núcleo no poroso. En cuanto a actividad fotocatalítica, todos estos materiales parecen no representar una opción atractiva como fotocatalizadores para la degradación de Naranja A52 en solución acuosa, ya que la solución acuosa de Naranja A52 en ausencia de cualquier fotocatalizador, también se decoloró en las mismas condiciones y prácticamente en el mismo tiempo.

No obstante, según los perfiles de fotoactividad mostrados en la Fig. 3.54, entre todos los materiales sintetizados y probados, la sílice dopada T5SMP/NH-2 se suma a TSMP/NS-1 como el segundo material más activo en la fotodegradación del colorante en solución acuosa.



**Fig. 3.54.** Perfiles de actividad fotocatalítica desarrollados durante la degradación de Naranja A52 en solución acuosa, sobre materiales de tipo TSMP/NH.

Los materiales TSMP/NH-1 y T5SMP/NH-2 son sílices particuladas dopadas con titanio (en forma de  $\text{TiO}_2$ ), las cuales se obtuvieron por injertos *in situ* y postsíntesis, respectivamente. En ambos casos, los materiales están constituidos de partículas con morfología esférica bien definida de dimensiones micro/nanométricas, cuyos métodos de preparación influyeron claramente en su propiedad de actividad fotocatalítica. TSMP/NH-1 fue el material con mayor área ( $790 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sin embargo su actividad fue casi la mitad de la exhibida por el material TSMP/NS-1 ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con la misma carga de dopante.

Este resultado no esperado solo se puede entender si suponemos que la fracción de sitios activos superficiales quedó muy limitada por el proceso de síntesis, es decir, que la mayor parte de la carga de dopante quedó incorporada dentro de las paredes de un sistema poroso más desarrollado (Isoterma de adsorción Tipo IV), en comparación con aquél en TSMP/NS-1 (Isoterma de adsorción Tipo II). En cambio, T5SMP/NH-2 ( $141 \text{ m}^2/\text{g}$ ) es un material que fue preparado a partir de SMP/NH-2 con apenas  $46 \text{ m}^2/\text{g}$  de superficie específica, según el análisis textural. Esto significa que la carga de dopante (5%) generó una fase activa sobre la estructura de las partículas de SMP/NH-2, que modificó sustancialmente el sistema de poros acrecentándolo y exponiendo un mayor número de sitios activos en la superficie del material; cabe señalar que el análisis DRX identificó la fase anatasa en este material derivado y que las operaciones de dopado por vía húmeda usadas para obtener T5SMP/NH-2, usualmente no producen los efectos observados.

Mientras que el silicio es un semiconductor (n o p) ampliamente utilizado en la industria electrónica, el óxido de silicio másico ( $\text{SiO}_2$ ) es un material aislante (dieléctrico). Un resultado interesante del estudio de las propiedades de la sílice pura SMP/NH-2, es el hecho de que de acuerdo con el análisis UV-Vis es capaz de absorber fotones de luz ultravioleta y sufrir transiciones electrónicas a su banda de conducción como en el caso de un semiconductor como  $\text{TiO}_2$ . Este efecto ha sido reportado y en el caso de SMP/NH-2 se calculó una energía de banda

prohibida de banda prohibida de 4.64 eV, menor que la energía de banda prohibida calculada para TSMP/NS-1 (4.98 eV), que resultó ser el material más activo en la degradación de Naranja A52 en solución acuosa.

El material SMP/NH-2 también mostró actividad en la descomposición de Naranja A52 acuoso bajo irradiación con luz ultravioleta, comportándose de manera similar a las sílices dopadas menos activas. Como se argumentó al analizar los resultados del análisis de reflectancia difusa para la determinación de la  $E_g$  para los materiales estudiados, este tipo de fenómenos se atribuyen a efectos cuánticos que tienen origen en el tamaño muy pequeño de las partículas de los materiales.

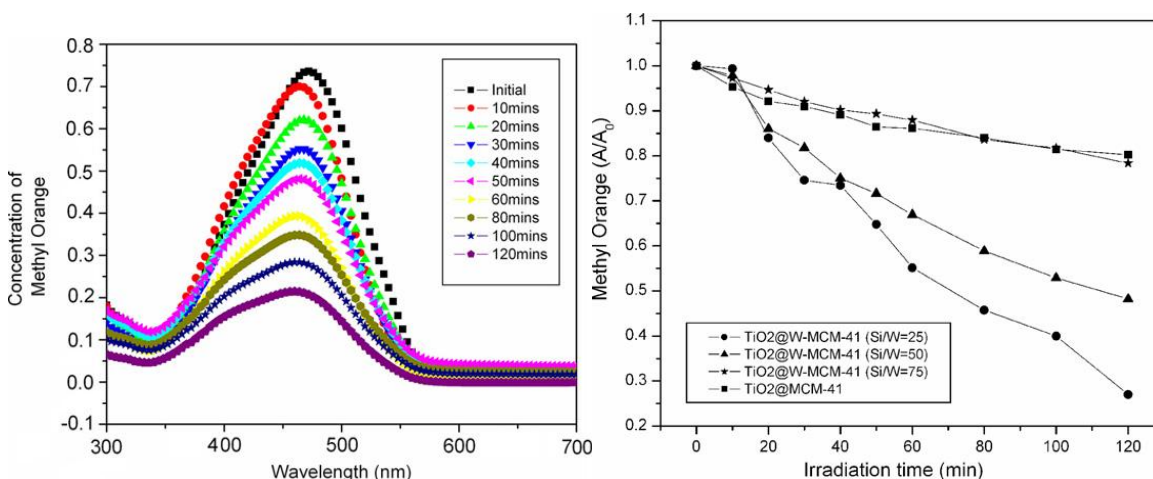
Como ya se ha explicado, con el objetivo de producir un sistema fotocatalítico con una actividad significativa en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, se ensayaron varias estrategias de síntesis y diferentes composiciones químicas, a fin de obtener materiales con una superficie activa desarrollada, mediante el control del tamaño y la porosidad de las partículas constituyentes.

Los materiales mesoporosos resultantes, constituidos de partículas esféricas con núcleo no poroso o de partículas esféricas huecas, exhibieron diferentes grados de actividad fotocatalítica. De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas, entre 13 materiales sintetizados y probados, TSMP/NS-1 y T5SMP/NH-2 parecen tener propiedades deseables para fotodegradar contaminantes orgánicos en aguas residuales, mientras que los materiales menos activos (11) parecerían no tener mayor atractivo como fotocatalizadores, si se toma en cuenta que el tiempo y grado de degradación logrados con ellos, son similares a los de la reacción de degradación bajo irradiación UV en ausencia de fotocatalizador.

Sin embargo, la dudosa naturaleza de nuestros materiales como catalizadores para la fotodegradación de colorantes acuosos, solo podría ser aparente. Ray y colaboradores reportaron que en la degradación de Naranja II

acuoso ocurre a una velocidad mayor sobre  $\text{TiO}_2$  soportado en MCM-41, montmorillonita y zeolita- $\beta$ , que sobre  $\text{TiO}_2$  pura y Degussa-P25, debido a la gran área del primer soporte y a factores de cristalinidad y tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$  depositado [80]. De manera similar, Shankar y colaboradores reportaron mayor actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  (25%) soportado en MCM-41 injertada con tungsteno (S/W=25) en la degradación de Naranja de Metilo acuoso, que  $\text{TiO}_2$  (25%) soportado en MCM-41; el nivel de degradación alcanzado con el fotocatalizador más activo ( $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fue de 73% [168].

Si consideramos estos resultados como ejemplo (Fig. 3.55), tenemos un nuevo marco de referencia que permite apreciar de manera distinta el desempeño de nuestros materiales como catalizadores en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso, ya que las experiencias citadas se realizaron en condiciones de reacción muy similares.



**Fig. 3.55.** Fotodegradación de naranja de metilo acuoso sobre matriales  $\text{TiO}_2$ @W-MCM-41 y  $\text{TiO}_2$ @MCM-41 (Shankar *H. et al.* [168]).

A la vista de los resultados mostrados en la Fig. 3.55 y de varios más que pueden ser consultados sobre el uso de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en la degradación de diversos colorantes en solución acuosa, apreciamos que la actividad de nuestros materiales puede ser considerada realmente significativa, sobre todo si consideramos que se ha reportado el uso de hasta 20 veces más fotocatalizador que el empleado en este trabajo (50 mg), para volúmenes de reacción semejantes.

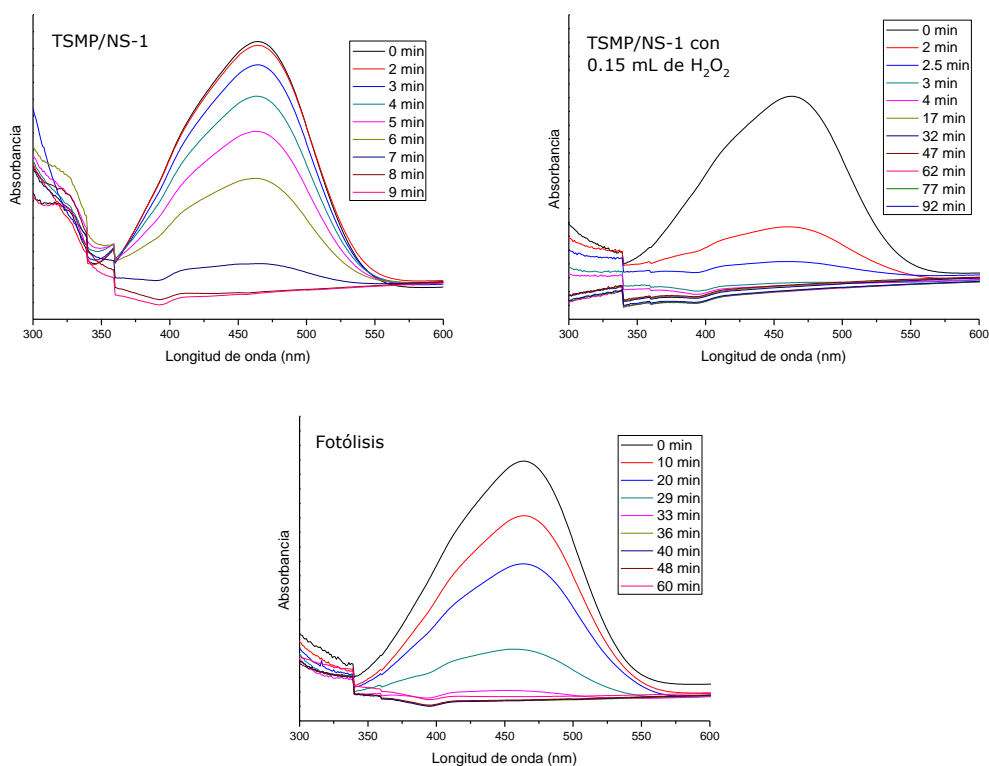
La similitud de resultados obtenidos en las experiencias con la mayoría de nuestros materiales y con la irradiación de la solución acuosa del colorante en ausencia de fotocatalizador, es en última instancia una similitud entre dos fenómenos diferentes: una reacción de degradación fotocatalítica que cumple con el criterio de llevarse a cabo en presencia de un material semiconductor bajo irradiación con luz visible o ultravioleta y una reacción de descomposición fotolítica que se lleva a cabo por efecto de la irradiación con luz visible o ultravioleta.

En todo caso, esa similitud entre nuestras observaciones podría explicarse en términos de la pequeña masa de catalizador empleada, la potencia de la lámpara usada (300 W) y la temperatura de la solución del colorante dentro del reactor. No obstante, nuestras observaciones sobre la reacción de fotólisis UV contrastan con reportes sobre bajos grados de degradación de colorantes acuosos en condiciones de fotólisis llevada a cabo en reactores con recirculación o de placa plana corrugada [167,169].

El análisis del comportamiento fotocatalítico de las sílices dopadas estudiadas en este trabajo, deja en claro que la diferencia en tiempos de fotodegradación del colorante puede ser explicada en términos de la capacidad de adsorción, el grado de dispersión y la energía de banda prohibida para dichos materiales. Las experiencias realizadas demostraron que la degradación del colorante realmente ocurre en presencia de un material semiconductor y de luz ultravioleta. Sin embargo, existen otros factores que permiten incrementar la

velocidad de los procesos de fotodegradación, como es el caso de agentes oxidantes.

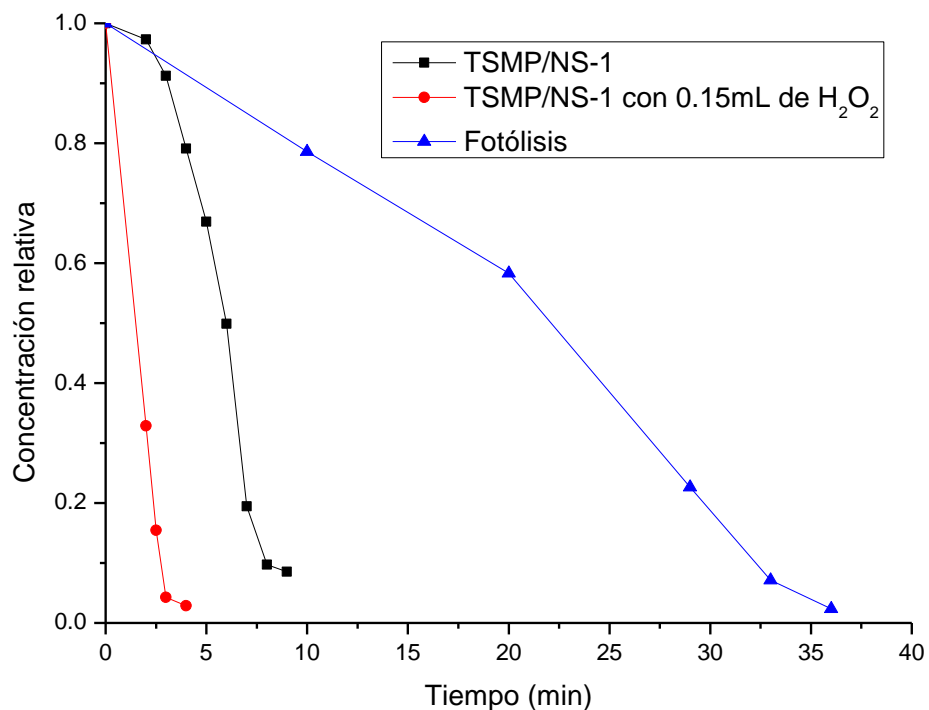
En la Fig. 3.56 se muestran los resultados de absorbancia vs. tiempo, obtenidos durante el seguimiento de la degradación de Naranja A52 acuoso en presencia del material más activo TSMP/NS-1, en presencia de TSMP/NS-1 y un agente oxidante, y bajo condición de fotólisis UV como referencia de actividad.



**Fig. 3.56.** Variación del máximo de absorbancia como función del tiempo, en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso sobre TSMP/NS-1 en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los perfiles de actividad fotocatalítica de la Fig. 3.57 muestran que la presencia del agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produce un efecto dramático sobre la velocidad de degradación del colorante acuoso sobre TSMP/NS-1. Esta experiencia confirma el carácter de TSMP/NS-1 como fotocatalizador, es decir, es la prueba química de que bajo irradiación UV el material tiene la propiedad de

producir portadores de carga capaces de reducir moléculas  $H_2O_2$  para formar radicales  $OH^\bullet$  los cuales en seguida oxidaran moléculas de especies orgánicas que entren en contacto con la superficie de las partículas de TSMP/NS-1.

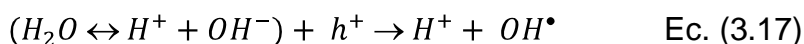


**Fig. 3.57.** Perfiles de actividad fotocatalítica desarrollados durante la degradación de Naranja A52 en solución acuosa, sobre TSMP/NH-1 en presencia y ausencia de  $H_2O_2$ .

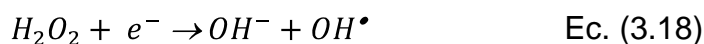
En efecto, los radicales libres  $OH^\bullet$  son especies químicas altamente activas y por ello, con un gran poder para atacar y degradar de manera no selectiva moléculas orgánicas que entran en contacto con la superficie de un semiconductor como TSMP/NS-1. Al irradiar el semiconductor con luz UV se generan pares electrón-hueco, al ocurrir transiciones electrónicas desde su banda de valencia a su banda de conducción degenerada. Entonces, las especies  $OH^\bullet$  pueden

producirse a partir de moléculas de agua o de moléculas de peróxido de hidrógeno, según las siguientes reacciones:

a) oxidación de moléculas de agua



b) reducción de moléculas de peróxido



### 3.6.2. Degradación fotocatalítica de herbicidas sobre el material TSMP/NS-1.

Los beneficios derivados del uso de plaguicidas, entre ellos los herbicidas, son bien conocidos, ya que su utilización en el sector agrícola ha supuesto toda una revolución, al permitir el incremento de la productividad agrícola hasta niveles insospechados en tan solo 60 años. Sin embargo, el uso abusivo de estos compuestos ha planteado importantes problemas de contaminación medioambiental, habiéndose encontrado residuos de los mismos y de sus productos de transformación en el aire, suelo, agua y en especies animales y vegetales. Cabe señalar que la estructura química de los plaguicidas, que es la que les confiere la capacidad tóxica contra las plagas, puede también afectar a otros seres vivos (incluidos los humanos) causándoles desordenes en el organismo.

De todos los posibles efectos adversos sobre el medio ambiente, la contaminación de las aguas es uno de los problemas que en la actualidad genera más preocupación, debido a los riesgos toxicológicos que conlleva. Además, la presencia de plaguicidas en aguas hace que disminuya la población de invertebrados acuáticos, que son fuente de alimento para muchos peces y aves

acuáticas. Por otra parte, son asimilados por peces, causando una difusión muy amplia a través de las cadenas tróficas.

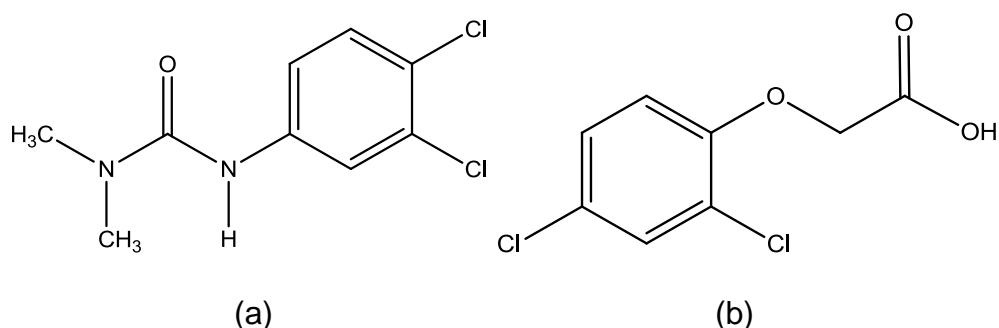
De este modo, los plaguicidas pueden estar presentes en las aguas, así como en muchos alimentos tanto de origen vegetal como animal. Los plaguicidas pueden alcanzar tanto las aguas superficiales como subterráneas, a través de diferentes vías de contaminación.

De los factores decisivos, en cuanto a contaminación medioambiental, los más relevantes en el caso del agua son la solubilidad del plaguicida en este medio, su persistencia, el tipo de materiales geológicos, el tipo de suelo y las prácticas agrícolas. Por los riesgos que conlleva el uso exhaustivo de plaguicidas (del orden de 50 Tm/año país, o más), en muchos países se han establecido legislaciones muy restrictivas en materia de plaguicidas en aguas potables, que limita a  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  el contenido por plaguicida individual y productos relacionados, y a  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  la suma de compuestos (ISO 14001). Estos restrictivos niveles no atienden a consideraciones de toxicidad de los compuestos, sino al hecho de que estas sustancias no deben estar presentes en el agua de uso público.

Como sabemos, para la detoxificación o remediación de aguas residuales contaminadas con orgánicos, se pueden aplicar diversos métodos de naturaleza física como la adsorción [170], biológica como la biodegradación [171,172] y química como la cloración y la ozonización [173]. Sin embargo, entre los nuevos métodos de oxidación (POA), la tecnología más prometedora es aquella basada en la fotocatalisis heterogénea, ya que implica la completa destrucción de los contaminantes orgánicos en fase acuosa hasta su total mineralización [3,174-178], de acuerdo con el mecanismo usualmente propuesto que se discutió en el inciso anterior.

El material más activo en la fotodegradación de Naranja A52 acuoso, también se probó como posible catalizador en la fotodegradación de otros contaminantes comunes del agua, generados por actividades agrícolas. Las experiencias para obtener esta evidencia, fueron similares a aquellas con el

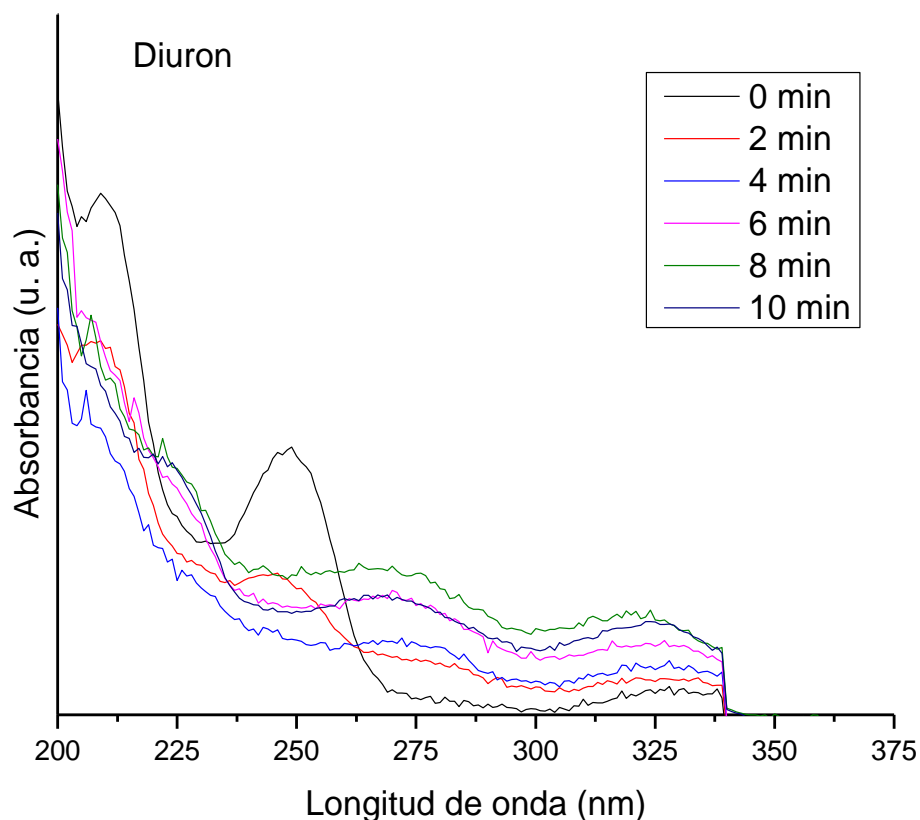
colorante. Se fabricaron soluciones acuosas de los herbicidas llamados Diuron y 2,4-D, en las que se suspendieron 50 mg del polvo TSMP/NS-1 mediante agitación magnética, antes de irradiar con luz UV. Las transformaciones químicas y los cambios de concentración de los herbicidas bajo condiciones de reacción, se monitorearon mediante análisis por espectroscopia UV-Vis. Estas experiencias fueron más bien cualitativas y su objetivo fue simplemente evidenciar la capacidad del material semiconductor para promover la fotodegradación de compuestos orgánicos con diferentes estructuras químicas. Los compuestos químicos seleccionados para esta prueba fueron un herbicida de larga acción residual llamado Diuron (Fig. 3.58a) derivado de la urea y usado para el control de maleza en campos de árboles frutales, así como un herbicida sistémico hormonal auxínico nombrado 2,4-D (Fig. 3.58b), usado en el control de malezas de hoja ancha.



**Fig. 3.58.** Estructuras moleculares de los herbicidas (a) Diuron y (b) 2,4-D.

En la Fig. 3.59 se muestra la evolución de un evidente cambio químico sufrido por Diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) en solución acuosa, en presencia de TSMP/NS-1 irradiado con luz ultravioleta. A fin de identificar cualquier cambio en el espectro de absorción de Diuron en solución acuosa, asociado a cualquier transformación en su estructura molecular, se consideraron dos huellas espectrales UV de referencia, aquella de la solución acuosa de Diuron

y aquella para el agua pura; Diuron (Fig. 3.58a) es una molécula que tiene tres máximos de absorción característicos en la región ultravioleta del espectro electromagnético, en 210 nm, 240-250 nm (considerada la principal) y una débil banda en 270-300 nm [179].

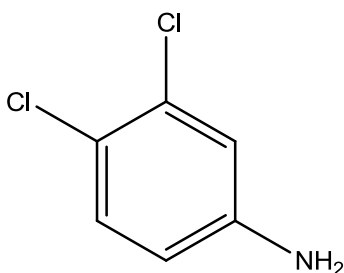


**Fig. 3.59.** Variación en el tiempo de los máximos de absorbancia de Diuron acuoso, en presencia de TSMP/NS-1 y bajo irradiación UV.

De acuerdo con los espectros de la Fig. 3.59, en las condiciones de reacción Diuron sufre una transformación química que hace que sus máximos de absorción disminuyan marcadamente en los dos primeros minutos de irradiación. Sin embargo, los siguientes análisis indican que entre 4 y 8 min el consumo de Diuron parece provocar la acumulación de un compuesto que también absorbe en

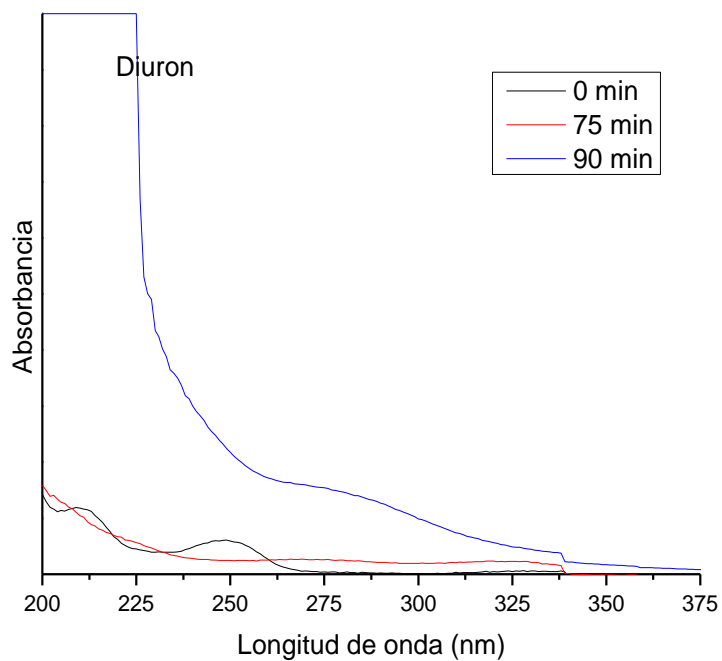
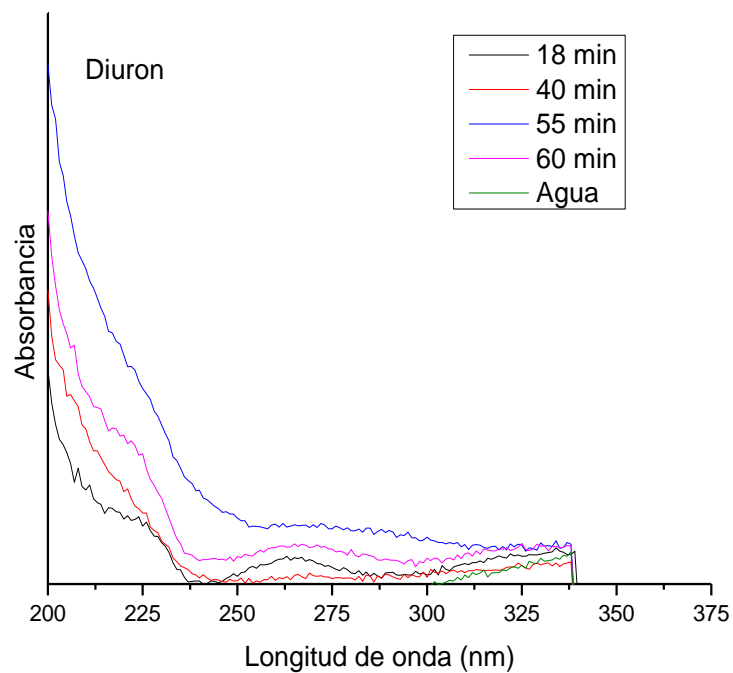
la misma región ultravioleta, exhibiendo tres máximos de absorción, uno por debajo de 200 nm, el segundo a unos 270 nm y el tercero a unos 325 nm; el límite inferior de detección del espectrofotómetro utilizado fue de 200 nm.

Estos resultados indican que la transformación de Diuron conduce a la formación de una nueva especie química que no se encontraba inicialmente en la solución acuosa y que evidentemente es diferente a los productos de una mineralización total. La “degradación” de Diuron se ha estudiado principalmente por medio de reacciones de hidrólisis en presencia de ácidos o bases, encontrándose que los productos de estas reacciones son 3,4-dicloroanilina y  $\text{CO}_2$  [180]. 3,4-dicloroanilina exhibe máximos de absorbancia en 208.5 nm, 242.4 nm y 295.9 nm (Fig. 3.60), que de hecho corresponden al producto de reacción detectado en las condiciones de nuestras pruebas.



**Fig. 3.60.** Estructura molecular de 3,4-dicloroanilina.

También se ha reportado que Diuron puede ser degradado directamente por fotólisis irradiando con luz UV entre 200 y 300 nm, y por fotodegradación mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  y procesos Foto-Fenton, a concentraciones reducidas, irradiando por periodos mayores a 200 min para lograr la mineralización total [181].



**Fig. 3.61.** Evolución en el tiempo de las bandas de absorción de 3,4-dicloroanilina.

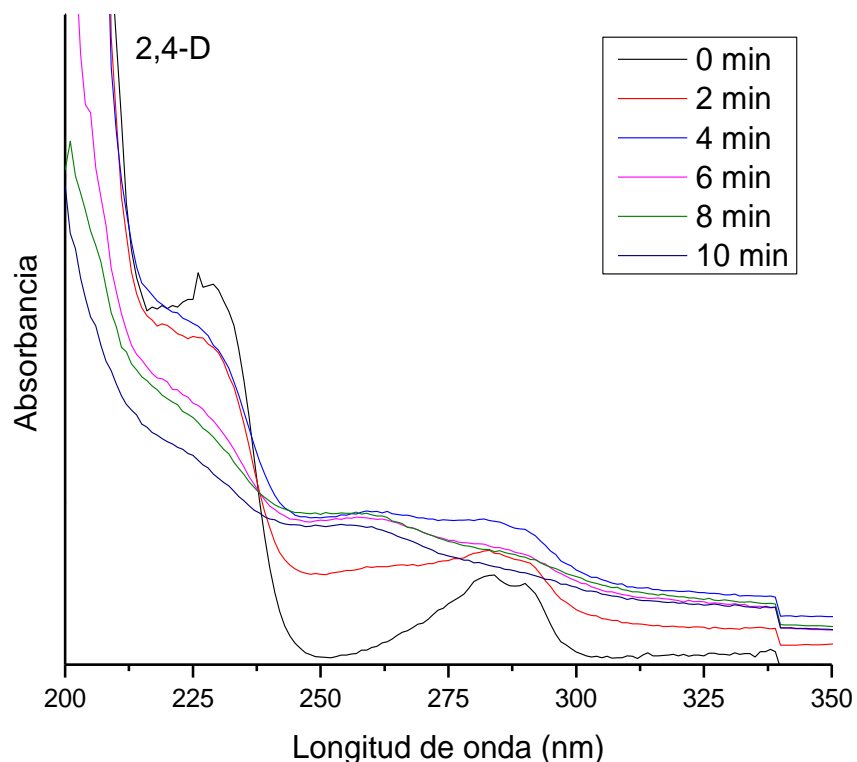
De acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 3.61, TSMP/NS-1 irradiado con luz UV llevó a cabo completamente la transformación de Diuron en solución acuosa (20 ppm). La intensa banda de absorción generada por la acumulación de 3,4-dicloroanilina sugiere que el producto de la transformación tiene una absorptividad (coeficiente de extinción) mayor que aquella para Diuron (no se encontraron valores reportados).

El análisis de estas experiencias cualitativas indican que en nuestras condiciones de reacción, TSMP/NS-1 realiza la completa transformación (que no degradación) de Diuron a 3,4-dicloroanilina en tiempos más cortos que los reportados por Giacomazzi y colaboradores [180], quienes degradaron Diuron en solución acuosa a 30 ppm en un periodo de 14 días, mediante una reacción de hidrólisis a 70 °C y pH 7.2. Pensamos que el objetivo básico de trabajo en esta parte de la investigación fue alcanzado, ya que los resultados obtenidos en esta prueba catalítica confirman nuevamente que TSMP/NS-1 tiene tales propiedades optoelectrónicas que le permiten acelerar el ataque de sustratos orgánicos adsorbidos a sus partículas, por portadores de carga electrón-hueco generados bajo excitación con luz ultravioleta.

Finalmente, bajo las mismas condiciones de las reacciones antes descritas, se realizó una última prueba catalítica con TSMP/NS-1 para determinar su capacidad para degradar moléculas orgánicas recalcitrantes.

En la Fig. 3.62 se muestran los cambios de absorbancia registrados para una solución acuosa de 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) a 30 ppm, la cual fue irradiada con luz ultravioleta en presencia de 50 mg de TSMP/NS-1. A tiempo cero se aprecia el espectro de absorbancia UV característico para el herbicida 2,4-D; el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conocido comercialmente como 2,4-D, es una molécula que exhibe tres máximos de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético, en 205 nm, 230 nm y 285 nm.

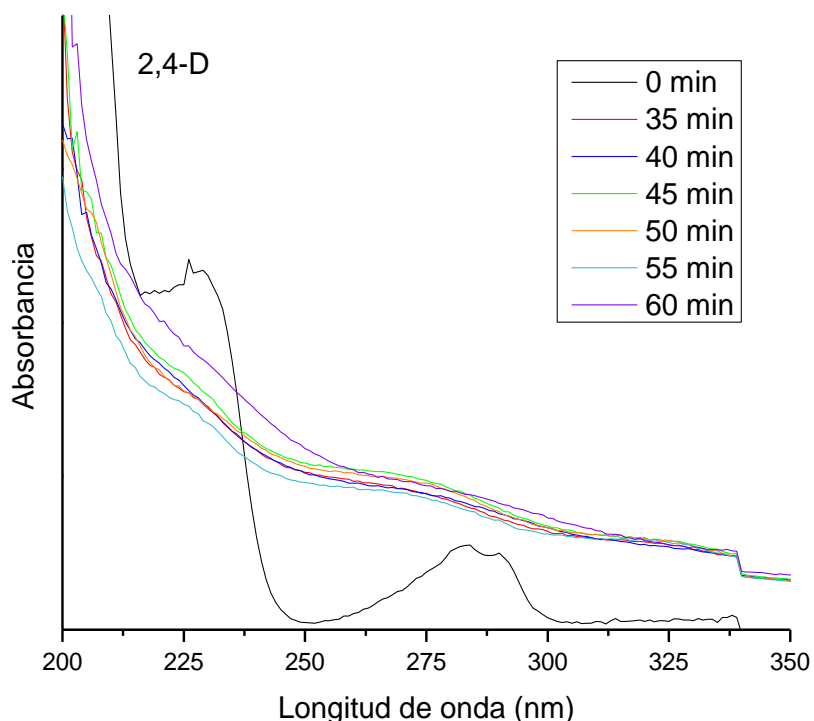
Después de iniciada la reacción con la irradiación del catalizador, el análisis espectroscópico UV de la solución muestra cómo a unos 10 min prácticamente desaparecen las bandas de absorción características de 2,4-D.



**Fig. 3.62.** Espectros UV de una solución acuosa de 2,4-D, como una función del tiempo de irradiación.

Es evidente que el máximo de absorción de 2,4-D en 230 nm disminuye con el tiempo, lo cual es indicativo de su transformación y de su consumo como tal. El ensanchamiento de la banda en 285 nm y el aumento en la absorbancia que se observan en los mismos espectros de la Fig. 3.62, así como el crecimiento de un máximo de absorción en torno a 200 nm, son interpretados como la evidencia de la formación del producto de la transformación de 2,4-D.

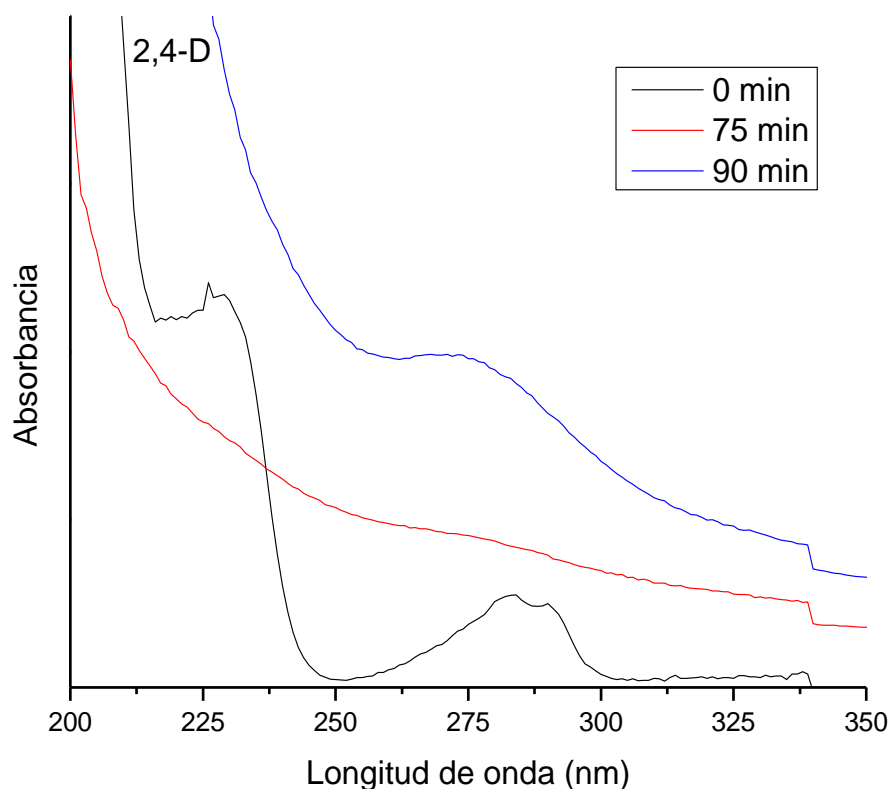
Los espectros UV de la Fig. 3.63 indican que al continuar la irradiación y el tiempo de contacto de la solución con el catalizador, el máximo de absorbancia en 200 nm se define cada vez más.



**Fig. 3.63.** Espectros UV de una solución acuosa de 2,4-D, como una función del tiempo de irradiación.

Finalmente, después de irradiar por un periodo de 90 min se define completamente el espectro de absorbancia UV del producto de reacción con dos máximos de absorbancia y con un coeficiente de extinción mayor que 2,4-D. Los máximos de absorbancia observados en la Fig. 3.64 para el producto de transformación de 2,4-D, parecen corresponder con los valores 221 nm, 283 nm y 306 nm, que son los máximos de absorbancia de 2,4-diclorofenol, identificado como el principal producto de la transformación de 2,4-D [182]. 2,4-diclorofenol al igual que la 2,4-dicloroanilina, puede ser degradado a  $\text{CO}_2$  en periodos largos de

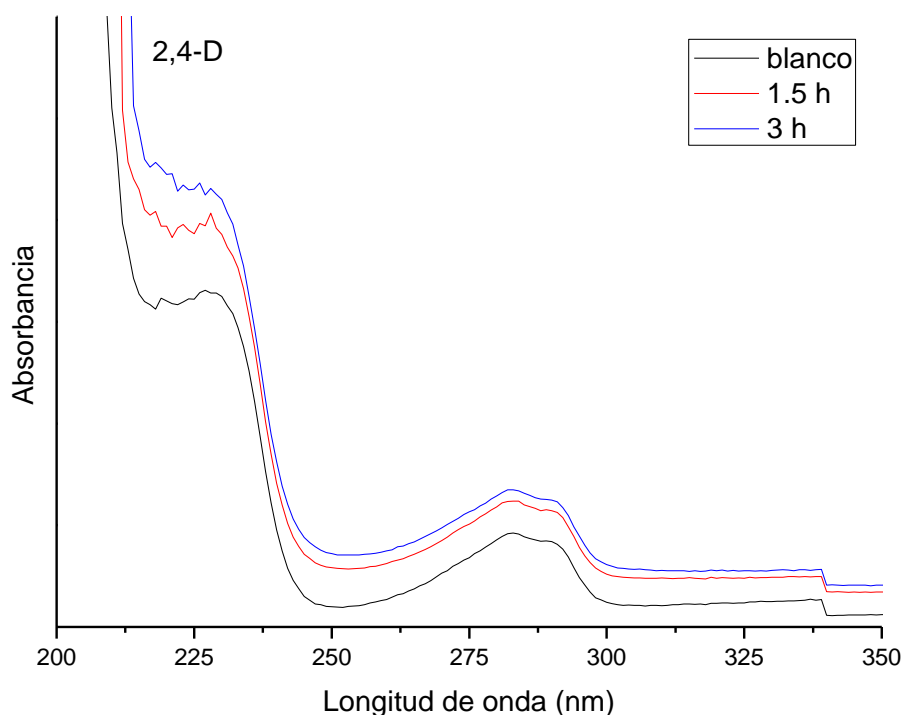
irradiación y bajo ciertas condiciones del medio de reacción como pH, temperatura, masa de catalizador, tiempo de irradiación y presencia de agentes oxidantes, las cuales deben ser rigurosamente controladas [183].



**Fig. 3.64.** Espectros UV de una solución acuosa de 2,4-D, como una función del tiempo de irradiación.

La mayor meta que se propuso lograr con esta investigación fue la degradación de moléculas orgánicas que frecuentemente contaminan el agua (colorantes y plaguicidas, entre otras), mediante un proceso fotocatalítico y bajo las condiciones más suaves posibles. Las pocas referencias que se encontraron principalmente sobre degradación de los herbicidas Diuron y 2,4-D, describen experiencias donde las condiciones de reacción señaladas líneas arriba juegan un papel determinante. Por esta razón pensamos que el material semiconductor

TSMP/NS-1 –el fotocatalizador más eficiente para la completa degradación del colorante Naranja A52– cumple con las expectativas del proyecto de trabajo, ya que bajo las condiciones más simples pudo realizar una buena parte de los procesos que conllevan a la de degradación de compuestos orgánicos tan recalcitrantes como los herbicidas Diuron y 2,4-D. En apoyo a este dicho están las pruebas discutidas líneas arriba, pero también los resultados de una prueba solar cuyos resultados se muestran en la Fig. 3.65, donde se observa que TSMP/NS-1 fue activado por fotones ultravioleta de la radiación solar; la misma explicación que se dio a los resultados presentados en la Fig. 3.62 vale para interpretar los resultados de la Fig. 3.65.



**Fig. 3.65.** Espectros UV de una solución acuosa de 2,4-D, como una función del tiempo de irradiación solar.

# CAPÍTULO IV

Conclusiones

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

- 1) De acuerdo con las estrategias de síntesis seleccionadas, fue posible producir óxidos mixtos de silicio y titanio con partículas esféricas de dimensiones micro/nanométricas y morfología esférica, capaces de llevar a cabo la destrucción efectiva de compuestos orgánicos con diferentes funcionalidades en solución acuosa, activando la fase catalíticamente activa con luz ultravioleta o radiación solar.
- 2) Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas de carácter físico, fisicoquímico y químico: se encontró que bajo irradiación con luz UV, dos de los materiales sintetizados (TSMP/NS-1 y T5SMP/NS-1) exhiben alta actividad catalítica en la fotodegradación de tres contaminantes orgánicos usuales en aguas residuales, el colorante Naranja A52 y los herbicidas llamados Diuron y 2,4-D.
- 3) Se encontró que el comportamiento fotocatalítico del sistema  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en forma de partículas esféricas de tamaño micro/nanométrico, es diferente del que exhiben materiales másicos de composición similar.
- 4) De acuerdo con los resultados de caracterización, la incorporación de un dopante semiconductor en la matriz de un material de soporte, produce cambios en las propiedades electrónicas del dopante; las propiedades del óxido mixto son diferentes de las de los componentes individuales.

- 5) Dadas las propiedades de actividad observadas para nuestros materiales, parece comprobarse que la recombinación de portadores de carga en un material semiconductor se ve modificada por el dopado con otro material: en el mejor de los casos, una separación eficiente de cargas debió reducir los tiempos de recombinación e incrementar la actividad del sistema fotocatalítico.
- 6) Las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y catalíticas del óxido de titanio, son afectadas al incorporarlo o depositarlo sobre una matriz de soporte en forma de nanopartículas.
- 7) De acuerdo con los resultados analizados para el caso de los colorantes en solución acuosa, el monitoreo de la velocidad de decoloración de la solución puede ser un criterio razonable para clasificar la eficiencia del proceso de degradación y la actividad de fotocatalizadores.
- 8) La cinética de los procesos de oxidación fotocatalítica que degradan o transforman moléculas orgánicas en solución acuosa, depende de múltiples factores: concentración del sustrato, naturaleza y masa del catalizador, longitud de onda de la radiación activante, condiciones estáticas o dinámicas y presencia de oxidantes. Dado que la información sobre estos aspectos es reducida y controversial en muchos casos, se hace necesario profundizar en este tipo de estudios.
- 9) Las propiedades de los materiales sintetizados de tipo TSMP/NS, TWSMP/NS y TSMP/NH, con estructura general de óxido mixto o de fase activa soportada son fuertemente condicionadas no sólo por el método de preparación, sino también por el tamaño de las partículas de la fase activa dispersa o soportada.

- 10) Un mejor entendimiento de los procesos fotocatalíticos y de las condiciones de operación, acrecentarán el alcance de su aplicación para la destrucción de contaminantes orgánicos ambientales.
  
- 11) Con base a los resultados obtenidos, una revisión de los procesos de síntesis aplicados, puede conducir a la obtención de materiales de tipo TSMP/NS, TWSMP/NS y TSMP/NH, con características morfológicas más uniformes, así también con mejores actividades catalíticas.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.M. Herrmann, "Water treatment by heterogeneous photocatalysis," in *Environmental Catalysis*, F. Jansen and R. A. van Santen (Eds.), vol. 1 of *Catalytic Science Series*; Imperial College Press: London, 1999.
- [2] H.A. Al-Ekabi, D. Ollis (Eds.), "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air;" Elsevier: Amsterdam, 1993.
- [3] D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox., E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, in: "Aquatic Surface Photochemistry," R.G. Zeep, G.R. Helz, D.G. Crosby (Eds.), Lewis Publishers: Boca Raton, 1994.
- [4] H.P. Liang, H.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, C.L. Bai, *Angew. Chem. Int.* 43 (2004) 1540.
- [5] S.W. Kim, M. Kim, W.Y. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7642.
- [6] Y.G. Li, P. Zhou, Z.H. Dai, Z.X. Hu, P.P. Sun, J.C. Bao, *New J. Chem.* 30 (2006) 832.
- [7] S.B. Yoon, K. Sohn, J.Y. Kim, C.H. Shin, J.S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 14 (2002) 19.
- [8] G.S. Chai, S.B. Yoon, J.H. Kim, J.S. Yu, *Chem. Commun.* (2004) 2766.
- [9] S.J. Guo, Y.X. Fang, S.J. Dong, E.K. Wang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17104.
- [10] G. Chen, D.G. Xia, Z.R. Nie, Z.Y. Wang, L. Wang, L. Zhang, J. J. Zhang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1840.
- [11] J. Zhao, W.X. Chen, Y.F. Zheng, X. Li, *J. Power Sources* 162 (2006) 168.
- [12] Y.Z. Li, T. Kunitake, S. Fujikawa, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13000.
- [13] Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, S. Iijima, *Langmuir* 24 (2008) 547.
- [14] H.J. Koo, Y.J. Kim, Y.H. Lee, W.I. Lee, K. Kim, N.G. Park, *Adv. Mater.* 20 (2008) 195.
- [15] B.X. Li, Y. Xie, M. Jing, G.X. Rong, Y.C. Tang, G.Z. Zhang, *Langmuir* 22 (2006) 9380.
- [16] X.X. Li, Y.J. Xiong, Z.Q. Li, Y. Xie, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3493.
- [17] H.X. Li, Z.F. Bian, J. Zhu, D.Q. Zhang, G.S. Li, Y.N. Huo, H. Li, Y.F. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8406.

- [18] X.B. Cao, L. Gu, L. Zhuge, W.J. Gao, W.C. Wang, S.F. Wu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 896.
- [19] W.W. Wang, Y.J. Zhu, L.X. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 59.
- [20] Z.Y. Liu, D.D. Sun, P. Guo, J.O. Leckie, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 1851.
- [21] Q.R. Zhao, Y. Gao, X. Bai, C.Z. Wu, Y. Xie, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2006) 1643.
- [22] H.G. Yu, J.G. Yu, S.W. Liu, S. Mann, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4327.
- [23] H.G. Zhang, Q.S. Zhu, Y. Zhang, Y. Wang, L. Zhao, B. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2766.
- [24] C.J. Martinez, B. Hockey, C.B. Montgomery, S. Semancik, *Langmuir* 21 (2005) 7937.
- [25] C.R. Martin, P. Kohli, *Nat. Rev. Drug Discov.* 2 (2003) 29.
- [26] Z.P. Xu, Q.H. Zeng, G.Q. Lu, A.B. Yu, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1027.
- [27] V. Sokolova, M. Epple, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 1382.
- [28] J.F. Chen, H.M. Ding, J.X. Wang, L. Shao, *Biomaterials* 25 (2004) 723.
- [29] Z.Z. Li, L.X. Wen, L. Shao, J.F. Chen, *J. Controlled Release* 98 (2004) 245.
- [30] N.E. Botterhuis, Q.Y. Sun, P.C.M.M. Magusin, R.A. van Santen, N.A.J.M. Sommerdijk, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 1448.
- [31] J. Zhou, W. Wu, D. Caruntu, M.H. Yu, A. Martin, J.F. Chen, C.J. O'Connor, W. L. Zhou, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17473.
- [32] Y.F. Zhu, J.L. Shi, W.H. Shen, X.P. Dong, J.W. Feng, M.L. Ruan, Y.S. Li, *Angew. Chem. Int.* 44 (2005) 5083.
- [33] Y.R. Cai, H.H. Pan, X.R. Xu, Q.H. Hu, L. Li, R.K. Tang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3081.
- [34] V.V. Sokolova, I. Radtke, R. Heumann, M. Epple, *Biomaterials* 27 (2006) 3147.
- [35] S. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3177.
- [36] J.Y. Chen, D.L. Wang, J.F. Xi, L. Au, A. Siekkinen, A. Warsen, Z.Y. Li, H. Zhang, Y.N. Xia, X.D. Li, *Nano Lett.* 7 (2007) 1318.
- [37] X.W. Lou, L.A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3987.
- [38] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Int. Sci.* 26 (1968) 62.

- [39] C.T. Kresge, E.M. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [40] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew Chem Int* 38 (1999) 56.
- [41] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Shroden, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403.
- [42] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3151.
- [43] H.P. Lin, C.Y. Mou, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 927.
- [44] K.W. Gallis, J.T. Araujo, K.J. Duff, J.G. Moore, C.C. Landry, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1452.
- [45] C. Boissiere, M. Kummel, M. Persin, A. Larbot, E. Prouzet, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 139.
- [46] I.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fun, *Nature* 386 (1997) 143.
- [47] T. Buranda, G.M. Jones, J.P. Nolan, J. Keij, G.P. Lopez, L.A. Sklar, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3399.
- [48] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.H. Kim, Y.J. Park, K.R. Yoon, S.K. Park, J.S. Yu, *J Mater. Chem.* 17 (2007) 1758.
- [49] J.M. Thomas, R. Raja, *Topics. Catal.* 40 (2006) 3.
- [50] A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 147.
- [51] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [52] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- [53] Z. Shan, J.C. Jansen, L. Marchese, T. Maschmeyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 181.
- [54] O.A. Kholdeeva, M.S. Mel'gunov, A.N. Shmakov, N.N. Trukhan, V.V. Kriventsov, V.I. Zaikovskii, V.N. Romannikov, M.E. Malyshev, *Catal. Today* 91 (2004) 205.
- [55] S. Gontier, A. Tuel, *J. Catal.* 157 (1995) 124.
- [56] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- [57] K.A. Koyano, T. Tatsumi, *Micropor. Mater.* 10 (1997) 259.
- [58] S.C. Laha, R. Kumar, *Micropor. Mesopor. Mater.* 53 (2002) 163.
- [59] W.H. Zhang, J.Q. Lu, B. Han, M.J. Li, J.H. Xiu, P.L. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3413.

- [60] O.A. Kholdeeva, A.Y. Derevyankin, A.N. Shmakov, N.N. Trukhan, E.A. Paukshtis, A. Tuel, V.N. Romannikov, *J. Mol. Catal. A* 158 (2000) 417.
- [61] N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, A.N. Shmakov, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.* 202 (2000) 110.
- [62] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1265.
- [63] A.A. Belhekar, S.V. Awate, R. Anand, *Catal. Commun.* 3 (2002) 453.
- [64] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 147.
- [65] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1(2000) 1.
- [66] M. Anpo, H. Nakaya, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1633.
- [67] C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9882.
- [68] G.P. Lepore, L. Persaud, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A* 98 (1996) 103.
- [69] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A* 122 (1999) 57.
- [70] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
- [71] C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2611.
- [72] T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A* 103 (1997) 153.
- [73] J. Hermann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 255.
- [74] H. Yoneyama, T. Torimoto, *Catal. Today* 58 (2000) 133.
- [75] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11501.
- [76] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3115.
- [77] J.F. Tanguay, S.L. Suib, R.W. Coughlin, *J. Catal.* 117 (1989) 335.
- [78] S. Sampath, H. Uchida, H. Yoneyama, *J. Catal.* 149 (1994) 189.
- [79] K. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodama, H. Yoshida, Y. Kitayama, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 185.
- [80] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, *Catal. Today.* 98 (2004) 431.
- [81] C.Y. Liu, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3232.

- [82] J.F. Chen, H.M. Ding, J.X. Wang, L. Shao, *Biomaterials* 25 (2004) 723.
- [83] Z.J. Jaing, C.Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12411.
- [84] J.H. Park, S.Y. Bae, S.G. Oh, *Chem. Lett.* 32 (2003) 598.
- [85] Z. Yang, Z. Nui, Y. Lu, Z. Hu, C.C. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1943.
- [86] J.J.L.M. Cornelissen, E.F. Connor, H.C. Kim, V.Y. Lee, T. Magibitang, P.M. Rice, W. Volksen, L.K. Sundberg, R.D. Miller, *Chem. Commun.* (2003) 1010.
- [87] I. Tissot, J.P. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1325.
- [88] W. Li, X. Sha, W. Dong, Z. Wang, *Chem. Commun.* 20 (2002) 2434.
- [89] E. Prouzet, F. Cot, C. Boissie`re, P.J. Kooyman, A. Larbot, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1553.
- [90] S. Mishima, M. Kawamura, S. Matsukawa, T. Nakajima, *Chem. Lett.* 31 11 (2002) 1092.
- [91] C.E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1968.
- [92] Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* 13 (2001) 271.
- [93] D.H.W. Hubert, M. Jung, A.L. German, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1291.
- [94] D. Lootens, C. Vautrin, H. Van Damme, T. Zemb, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2072.
- [95] Q.Y. Sun, P.J. Kooyman, J.G. Grossmann, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, P.C.M.M. Magusin, T.P.M. Beelen, R.A. Van Santen, N.A.J.M. Sommerdijk, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1097.
- [96] K. Koh, K. Ohno, Y. Tsuji, T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4194.
- [97] H.P. Hentze, S.R. Raghavan, C.A. McKelvey, E.W. Kaler, *Langmuir* 19 (2003) 1069.
- [98] H.P. Lin, C.Y. Mou, S.B. Liu, C.Y. Tang, *Chem. Commun.* 19 (2001) 1970.
- [99] J.Y. Kim, S.B. Yoon, J.S. Yu, *Chem. Commun.* 6 (2003) 790.
- [100] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, D. Wang, N. Ren, Y. Zhang, Z. Gao, *Chem. Lett.* 32 (2003) 790.
- [101] Y. Li, J. Shi, Z. Hua, H. Chen, M. Ruan, D. Yan, *Nano Lett.* 3 (2003) 609.

- [102] S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, *Chem. Mater.* 15 (2003) 787.
- [103] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Z. Gao, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3217.
- [104] R.K. Rana, Y. Mastai, A. Gedanken, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1414.
- [105] P.J. Bruinsma, A.Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2507.
- [106] C.E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *Chem. Commun.* 19 (2001) 2028.
- [107] H.J. Hah, J.S. Kim, B.J. Jeon, S.M. Koo, Y.E. Lee, *Chem. Commun.* 14 (2003) 1712.
- [108] Th.F. Tadros, *Adv. Colloid Interface Sci.* 46 (1993) 1.
- [109] H. Uludag, P. De Vos, P.A. Tresco, *Adv. Drug Delivery Rev.* 42 (2000) 29.
- [110] M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Tanaka, Y. Nakahara, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5420.
- [111] Y. Nakahara, M. Mizuguchi, K. Miyata, *J. Colloid Interface Sci.* 68 (1979) 401.
- [112] S. Pathak, M.T. Greci, R.C. Kwong, K. Mercado, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, M.E. Thompson, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1985.
- [113] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", E. Robens (Eds.), Academic Press: San Diego, 1999.
- [114] J.M.M. Martínez, "Adsorción física de gases y vapores por carbones", Universidad de Alicante, 1990.
- [115] D.H. Everett, "The Solid-Gas Interface", E.A. Flood (Ed.), Marcel Dekker: Nueva York, 1967.
- [116] J.C. Arnell, H.L. McDermott, "Surface Activity". Vol. 2, Butterworth: Londres 1957.
- [117] B. McEnaney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 70 (1974) 84.
- [118] J.R. Dacey, M.J.B. Evans, *Carbon* 9 (1971) 579.
- [119] P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 16 (1993) 1257.
- [120] L.G. Reyes, I.H. Pérez, F.C.R. Hernández, H.D. Rosales, E.M.A. Estrada, *J. Europ. Cer. Soc.* 28 (2008) 1585.
- [121] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.

- [122] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.T. Schmitt, C.T. Chen, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [123] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O.H. Ellestad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 12 (1994) 1493.
- [124] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569.
- [125] G.W. Chantry, H.A. Gebble, C. Hilson, *Nature* 203 (1964) 1052.
- [126] P. Dean, *Nature* 210 (1966) 257.
- [127] D.M. Többens, V. Kahlenberg, *Vibrational Spectroscopy* 56 (2011) 265.
- [128] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6383.
- [129] J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Phys. Rev., B* 47 (1993) 3053.
- [130] M. Popa, L. Diamandescu, F. Vasiliu, C.M. Teodorescu, V. Cosoveanu, M. Baia, M. Feder, L. Baia, V. Danciu V, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 358.
- [131] T. Ohsaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980) 1661.
- [132] M.F. Best, Sr.R.A. Condrate, *J. Mater. Sci. letters* 4 (1985) 994.
- [133] H.R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, M.H. Manghnani, *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 567.
- [134] A.G. Revesz, G.E. Walrafen, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 323.
- [135] Y.S. Bobovich, G.T. Petrovskii, *J. Struct. Chem.* 4 (1963) 702.
- [136] S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng , X. Xiang, L. Zhang, H. Deng, *J. Alloys Compd.* 448 (2008) 21.
- [137] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593.
- [138] R.A. Smith, "Semiconductors", Cambridge University Press: Cambridge, 1978.
- [139] L.E. Cortés de Jesus, "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de nanotitania soportada en W-MCM-41". Tesis de Maestría, BUAP, 2013.
- [140] C. Shifu, C. Lei, C. Gengyu, *Powder Technology* 160 (2005) 198.
- [141] M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77 (2004) 1427.
- [142] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.

- [143] W.W. Dum, Y. Aikawa, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 222.
- [144] D. Duonhong, J. Ramsden, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1982) 2977.
- [145] N.M. Dimitrijevic, D. Savic, O.I. Micic, A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4278.
- [146] M.D. Ward, J.R. White, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 21.
- [147] J.R. White, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1947.
- [148] H.J. Watzke, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 854.
- [149] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kosowski, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 7315.
- [150] H.J. Hrostowski, G.H. Wheatley, W.F. Flood, *Phys. Rev.* 95 (1954) 1683.
- [151] K. Seeger, "Semiconductor Physics", Springer-Verlag: New York, 1973.
- [152] J.S. Blakemore, "Solid State Physics", W. B. Saunders: Philadelphia, 1969.
- [153] R.S. Malato, G.J. Blanco, "Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua", CIEMAT, Plataforma Solar de Almería, España 1994.
- [154] U.I. Gaya, A.H. Abdulla, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1.
- [155] D.W. Bahnemann, "Mechanism of organic transformations on semiconductor particles", in "Photochemical conversion and storage of solar energy", E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), Kluwer Academic Publishers: Amsterdam, 1991.
- [156] E. Pelizzetti, "Photocatalytic process for destruction of organic water contaminants". In "Chem. Reactor tech. For environ. Safe reactors and products", Kluwer Academic Publishers: Amsterdam, 1993.
- [157] D.W. Bahnemann, "Photocatalytic detoxification: Novel catalyst, mechanism and solar applications". In "Photocatalytic purification and treatment of water and air", D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Elsevier Sci. Publ.: Amsterdam, 1993.
- [158] T. Velegraki, I. Poulis, M. Charalabaki, N. Kalogerakis, P. Samaras y D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 159.
- [159] B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 150.
- [160] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 123.
- [161] W. Su, J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang y X. Fu, *Appl. Catal. B* 77 (2008) 264.

- [162] J. Xing, Z. Shan, K. Li, J. Bian, X. Lin, W. Wang y F. Huang, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 23.
- [163] S.H. Kang, J.Y. Kim, H.S. Kim, Y.E. Sung, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 52.
- [164] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di, E. García, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3303.
- [165] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 39.
- [166] Q. Sheng, S. Yuan, J. Zhang y F. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 87 (2006) 177.
- [167] J.M. Hernández, L.A. García, R. García, A. Cueto, J.A. Carmona, *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3 (2012) 25.
- [168] H. Shankar, G. Rajasudha, A. Karthikeyan, V. Narayanan, A. Stephen, *Nanotechnology* 19 (2008).
- [169] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 145.
- [170] P.B. Dejohn, R.A. Hutchins, *Tex. Chem. Color.* 8 (1976) 69.
- [171] S.S. Patil, V.M. Shinde, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1160.
- [172] A.T. More, A. Vira, S. Fogel, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 403.
- [173] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 37 (1998) 335.
- [174] J.M. Herrmann, "Water treatment by heterogeneous photocatalysis", in: "Environmental Catalysis, Catalytic Science Series", F. Jansen, R.A. van Santen (Eds.), Vol. 1, Imperial College Press: London, 1999.
- [175] M. Schiavello (Ed.), "Photocatalysis and Environment. Trends and Applications", Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1988.
- [176] N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), "Photocatalysis, Fundamentals and Applications", Wiley Interscience: New York, 1989.
- [177] C. Guillard, J.M. Herrmann, P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7.
- [178] H.A. Al-Ekabi, D. Ollis (Eds.), "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier: Amsterdam, 1993.
- [179] A.A. Khodja, A. Boulkamh, P. Boule, *Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004) 145.
- [180] S. Giacomazzi, N. Cochet, *J. Chemosphere* 56 (2004) 1021.

- [181] S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A.R.F. Alba, A. Agüera, A. Rodríguez, *Catal. Today* 76 (2002) 209.
- [182] J.M. Herrmann, J. Disder, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 15.
- [183] W. Chu, *Chemosphere* 44 (2001) 935.