



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

**TESIS:
"CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES
DE TiO_2 Y DE TiO_2 DOPADOS CON IONES DE
 Cu^{2+} y Mn^{2+} "**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

**PRESENTA:
pQFB. SERGIO ERWIN FERNÁNDEZ MORALES**

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ

ASESOR DE TESIS:

MC. MARCIAL ZAMORA TOTOTZINTLE

COASESOR DE TESIS:

MC. JOSÉ GENARO CARMONA GUTIÉRREZ

OCTUBRE 2014

ÍNDICE.

I. INTRODUCCIÓN.....	4
II. ANTECEDENTES.	5
2.1 Óxido de titanio.	5
2.1.1 Estructura cristalina del TiO_2	6
2.1.2 TiO_2 como soporte.....	8
2.1.3 Importancia DE TiO_2 como catalizador.	10
2.1.4 TiO_2 como semiconductor.	10
2.2. Óxido Cúprico (CuO).....	13
2.3 Óxido de manganeso IV.	15
2.4 Proceso SOL-GEL.....	16
III. HIPÓTESIS.	19
IV. JUSTIFICACIÓN.....	19
V. OBJETIVOS.....	21
5.1 Objetivo General.	21
5.2 Objetivos Particulares.	21
VI. PARTE EXPERIMENTAL.	22
6.1 Desarrollo experimental.	22
6.2 Nanocatalizadores TiO_2 -3-6.	22
6.3 Nanocatalizadores CuMn/TiO_2 -3-6.	23
VII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	24
7.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).	24
7.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (Reflectancia Difusa).	24
7.3 Difracción de Rayos X (DRX).	25
7.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	26

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	27
8.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).	27
8.2 Espectroscopia UV-Vis.	28
8.3 Difracción de Rayos X (DRX).	29
8.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	31
IX. CONCLUSIONES.	32
X. SUGERENCIAS.	32
XI. BIBLIOGRAFÍA.	33

CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE TiO₂ Y DE TiO₂ DOPADOS CON IONES DE Cu²⁺ y Mn²⁺.

I. INTRODUCCIÓN.

La eficiencia fotocatalítica que presenta un nanocatalizador se incrementa por la adición de impurezas en su matriz; sin embargo, puede ocurrir un efecto inverso, ocasionando una inhibición de la actividad fotocatalítica del nanocatalizador impregnado o dopado con ciertos iones metálicos de transición interna, que repercute en un incremento de la recombinación de los pares electrón-hueco y del área superficial¹⁻³. Actualmente se ha propuesto que los agentes dopantes tipo “p” crean centros aceptores que tienen la capacidad de atrapar los fotoelectrones y en consecuencia generan mayor cantidad de huecos con la capacidad de migrar a la superficie para llevar a cabo la reacción de oxidación con los compuestos orgánicos⁴⁻⁷. De hecho experimentalmente se ha visto que los metales nobles (Au, Ag, Pt) y ciertos metales como Ru, Rh, Cu y Mn entre otros, presentan ciertas propiedades ópticas y electrónicas que conllevan a la generación de huecos-vacancias electrónicas intersticiales y que ayudan a la separación de los pares electrón-hueco debido a la atracción fotoelectrónica de los metales con estados de oxidación altos y cuando las diferencias en los niveles de Fermi son favorables⁸⁻¹⁰. Recientemente catalizadores de Cu-Mn se han estudiado en la combustión de CO, NH₃ y contaminantes orgánicos. La magnetita de cobre amorfa (CuMn₂O₄), es el catalizador más estudiado en la combustión de compuestos orgánicos volátiles¹⁰⁻¹², y actualmente, en la degradación de fármacos caducos.

II. ANTECEDENTES.

2.1 Óxido de titanio.

El TiO_2 es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. Se utiliza universalmente en la industria de las pinturas y recubrimientos, sustituyendo a cualquier otro pigmento blanco en el mercado. Así también es usado para darle color a los artículos de plástico como juguetes, electrónicos, automóviles, muebles, empaque, etc. Otras aplicaciones se encuentran en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translucidas de la resina, en donde principalmente el TiO_2 en su forma de anatasa presenta una mejor aplicación. Los pigmentos de TiO_2 también se utilizan como absorbentes de rayos ultravioleta (UV) en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y en la industria cosmética. Dentro de las propiedades biológicas más importantes se pueden mencionar la no toxicidad, su compatibilidad con las mucosas y la piel y su buena dispersabilidad en soluciones orgánicas¹³.

La tabla número 1 muestra algunas características físicas y termoquímicas del TiO_2 .

Tabla 1. Propiedades físicas del TiO_2 .

Nombre sistemático (IUPAC)	Óxido de titanio (IV)
Otros nombres	Dióxido de titanio
Fórmula química	TiO_2
Apariencia	Sólido blanco
Peso molecular	79.9 uma
Punto de fusión	~2 103 K (1 830 °C)
Punto de ebullición	~2 773 K (2 500 °C)
Densidad	$4.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Estructura cristalina	Rutilo
Solubilidad (Agua)	Insoluble

2.1.1 Estructura cristalina del TiO_2 .

De las tres fases polimórficas que presenta naturalmente el óxido de titanio (rutilo, broquita y anatasa), la anatasa es la fase más activa entre un intervalo de temperatura de 400°C y 600°C , disminuyendo su actividad fisicoquímica por encima de los 600°C . Mientras que el rutilo es la fase más estable mientras que la anatasa y broquita son metaestables con respecto a la temperatura¹⁴⁻¹⁸. La figura 1, muestra las fases naturales del TiO_2 .

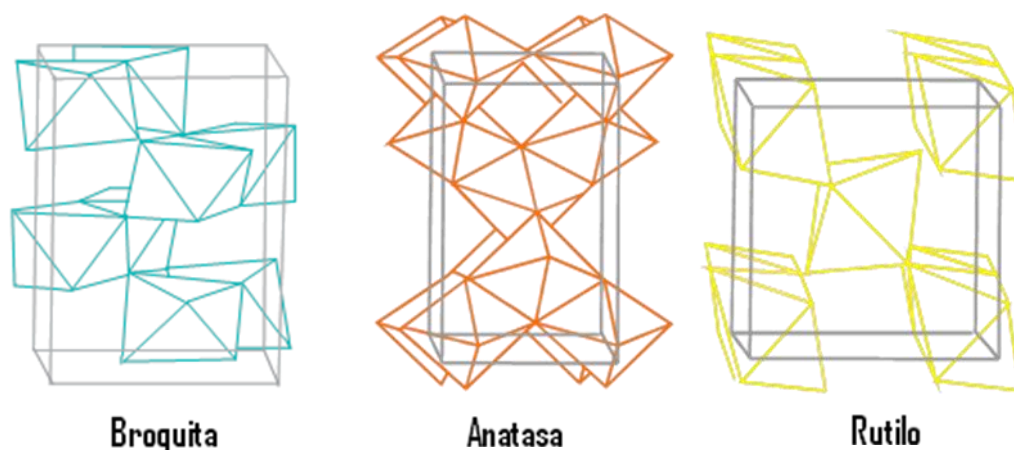
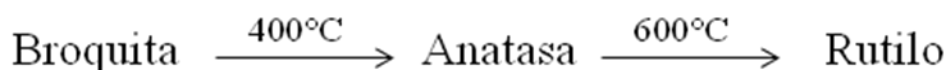


Figura 1. Fases naturales del TiO_2

El esquema 1, muestra los cambios de fase que presenta el TiO_2 en función de la temperatura.



Esquema 1. Fases cristalinas del TiO_2 en función de la temperatura.

La anatasa ha sido utilizada en un gran número de procesos de degradación de sustancias altamente contaminantes (líquidos y gaseosos) arrojando óptimos resultados. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400°C y 1000°C ¹⁹, ésta depende de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas^{20, 21}, desviaciones de la estequiometría, área superficial¹⁹, tamaño de partícula²², entre otros factores.

Las tres estructuras cristalinas son birrefringentes, además que presentan alto índice de refracción y valores de la constante dieléctrica grandes. Las estructuras de la anatasa y del rutilo son octaédricas, mientras que la broquita es ortorrómbica (de la cual no se tiene la estructura de la celda unitaria). En el rutilo, los octaedros están

ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena. Los ángulos de enlace -O-Ti-O- son de 90° (por simetría), 80.8° y 99.2° , los cuales se representan en la figura 2.

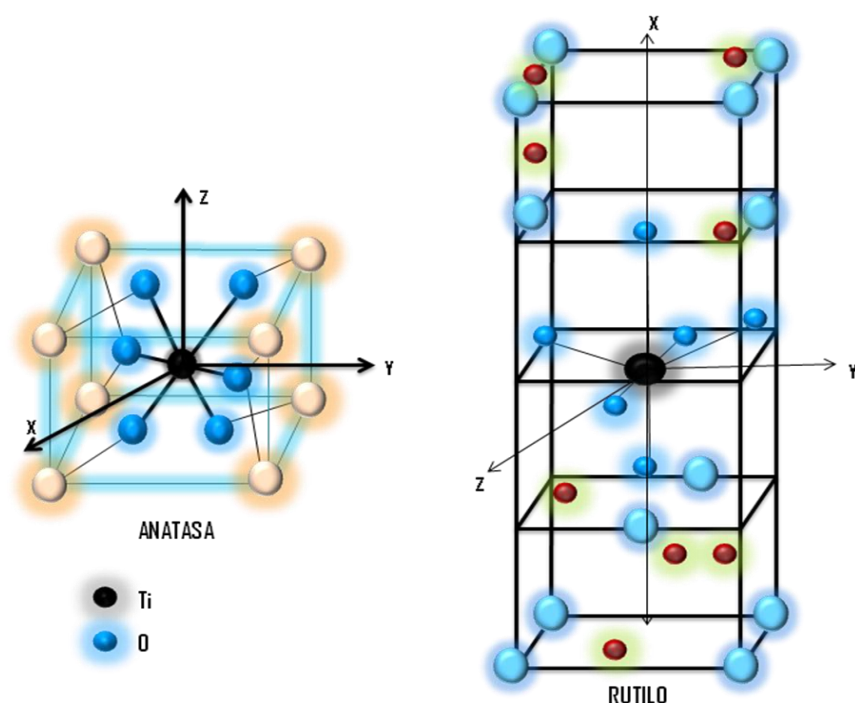


Figura 2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.

Los datos cristalográficos de las tres estructuras cristalinas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos cristalográficos del TiO_2 .

Estructura Cristalina	Grupo Espacial	Parámetros de Red ($\text{\AA}$)			D ($\text{\AA}$)	ρ (g/cm^3)
		a	b	c		
Broquita	$D_{2h} = \text{Pbca}$	5.44	9.17	5.13	1.44-3.47	3.9
Anatasa	$C_{4h} = \text{C4/amc}$	5.36	—	9.53	1.91 (2) 1.95 (4)	3.9
Rutilo	$D_{4h} = \text{P4}_2/\text{mnm}$	4.59	—	2.96	1.94 (4) 1.91 (2)	3.9

El número entre paréntesis se refiere al número de átomos de oxígeno equivalentes que rodean al átomo de titanio. D: distancia; ρ : densidad.

Estudios realizados²³, han identificado siete fases cristalinas que contienen entre 63.6% y 65.5% de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (donde $n > 10$) y a medida que aumenta n, la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del TiO_2 .

La estructura del rutilo²⁴, tiene una celda unitaria tetragonal en donde los átomos de O ocupan las posiciones de las esquinas y el titanio se encuentra en el centro, figura 3.

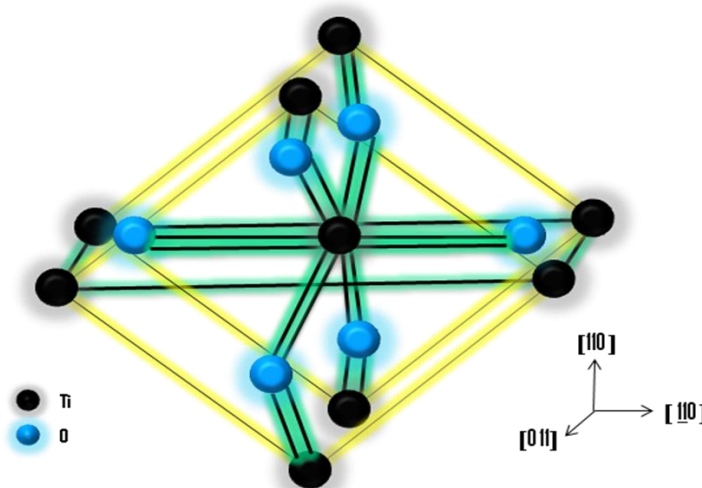


Figura 3. Celda unitaria del dióxido de titanio en fase rutilo.

Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de O vecinos, situados en los vértices de un octaedro distorsionado; dos enlaces Ti-O se encuentran a lo largo de la dirección $[110]$ y cuatro enlaces Ti-O (ecuatoriales) situados en el plano (110) , éstos últimos son de menor longitud que los primeros. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, con los tres enlaces Ti-O sobre un plano. En este material los cationes en la red presentan un estado de oxidación 4^+ . La mitad de los sitios octaédricos que están rodeados por iones O^{2-} están vacíos; esto origina la presencia de “canales” abiertos paralelos al eje $[110]$. Los canales facilitan la difusión de H, Li y otros átomos pequeños, en dirección paralela a dicho eje²⁵.

2.1.2 TiO_2 como soporte.

Un gran número de catalizadores soportados y no soportados, presentan interés en el campo de la catálisis heterogénea. Los catalizadores más usados son TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , zeolita, carbón activado, entre otros. Los catalizadores, a base de TiO_2 se emplearon en la década de los setenta, para el control ambiental y reducir la contaminación de los bioecosistemas, así como en la reducción catalítica selectiva (SCR)^{26, 27}.

El dióxido de titanio en general se usa muy poco como soporte de catalizadores metálicos, principalmente por su pequeña área específica, sin

embargo, se encontró que puede alcanzar áreas mayores por hidratación, por adición de metales bimetálicos de la serie de transición de la tabla periódica y por un adecuado y controlado tratamiento térmico. Este último determina la fase predominante activa del TiO_2 , de tal forma que se controla el área superficial y la generalización de centros activos del material²⁸. En donde, se ha demostrado que la forma y el tamaño de las partículas metálicas que participan en el proceso de adsorción, presentan una interacción química^{28, 29}.

Ward et al³⁰ y Tauster et al³¹⁻³² descubrieron efectos no comunes en una serie de sistemas de metales soportados. Introdujeron el término SMSI para referirse a la interacción fuerte metal-soporte, en donde establecen:

- a) Una dispersión inicial alta después de una baja temperatura de reducción que da lugar a un pequeño tamaño de cristal, alta adsorción, actividad catalítica relativamente alta y morfología cristalina normal.
- b) Después de una reducción con hidrógeno a alta temperatura (428-828°C), el sistema exhibe una aguda disminución en las propiedades adsorptivas, así como disminución en la actividad catalítica para muchas reacciones de conversión de hidrocarburos y la reducción de algunos de los cationes del soporte.
- c) Después de oxidar al sistema (con O_2 o H_2O) o reducirlo con H_2 a baja temperatura, este vuelve al estado inicial, con la excepción del tamaño del cristal.

Esos estudios de quimisorción demuestran que existe una fuerte interacción entre la superficie del dióxido de titanio y los metales soportados, además estos sistemas son activados en hidrógeno a temperaturas altas, dando como resultado una reducción de la superficie de TiO_2 , originando vacancias (huecos) de oxígeno por la formación de H_2O y la creación de iones Ti^{3+} .

Isobe et al^{33, 34}, probaron previamente el efecto del tratamiento térmico y la activación mecánica sobre la estructura de los hidrogeles del titanio. López et al³⁵, concluyeron también que los cambios en la forma en que se encuentra el enlace químico entre Ti^{4+} y OH^- influye significativamente en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas del metal.

2.1.3 Importancia DE TiO_2 como catalizador.

Por su importancia como catalizador en diferentes procesos, existe un interés particular en estudiar la adsorción de moléculas o átomos en algunos óxidos metálicos. El dióxido de titanio, se ha estudiado la adsorción de algunas moléculas y átomos sobre la superficie (110) de este óxido; tal es el caso de la adsorción $\text{H}^{36, 37}$, $\text{H}_2\text{O}^{38, 39}$, CO^{40-42} , NH_3^{43} , Nb^{44} , Cr^{44} , K^{45} , Na^{46} , CO_2^{40} , Pt^{47} , CH_3OH , HCOOH y $\text{SO}_2^{48, 49}$.

Así también se reportan trabajos en donde el TiO_2 se aplica como fotocatalizador⁵⁰, soporte en catálisis⁵¹, electrodo en electroquímica⁵², en electrónica no solo se usa como capacitor⁵³, sino también como sensor de humedad y gas^{54, 55}, y en celdas solares fotocatalíticas⁵⁵.

2.1.4 TiO_2 como semiconductor.

El dióxido de titanio exhibe propiedades superficiales, semiconductoras y catalíticas, las propiedades de este sólido dependen de la estructura cristalina^{56, 57}.

El TiO_2 estequiométricamente es un material dieléctrico, pero cambia a un semiconductor si la proporción $\text{Ti}/\text{O} = \frac{1}{2}$ se altera. La densidad de defectos de puntos en la estructura cristalina da en este caso un amplio rango de propiedades semiconductoras⁵⁸, teniendo una energía de banda prohibida de 3.1eV (E_g)⁵⁹. La espectroscopia UV-VIS (reflectancia difusa), es conveniente para el análisis de la estructura electrónica de los geles de titanio.

Esta técnica se usa para estudiar las transiciones que existen entre la banda de valencia y la banda de conducción. El cálculo del valor de la energía de la banda prohibida es un método determinante para el estudio "in situ" de las propiedades semiconductoras. El cálculo de E_g por UV-VIS es entonces un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica y, por lo tanto, los defectos en el material. Un gran número de espectros ópticos de absorción relativos para electrones atrapados y huecos (vacancias) en TiO_2 se han reportado^{60,-64}.

Los átomos de titanio tienen una configuración electrónica $3d^0$ siendo el orbital lleno más alto un 3p. El TiO_2 es un aislante cuya banda de valencia se encuentra llena y el de carácter predominante 2p de oxígeno. La banda de conducción se encuentra vacía y está compuesta de orbitales 3d, 4s y 4p de titanio; además, los orbitales 3d dominan las porciones de baja energía en la banda de conducción⁶⁵.

La teoría del campo cristalino, ofrece una primera aproximación al entendimiento del ambiente químico alrededor del ion titanio en el TiO_2 . Esta teoría supone que la única interacción que existe entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostática. Para un ion de un metal de transición con coordinación octaédrica, como es el caso de la titania, los orbitales “d” ya no son degenerados y se agrupan en dos tipos: dos orbitales con lóbulos de máxima probabilidad apuntando a lo largo de los ejes “x”, “y” y “z”; los tres orbitales restantes con planos nodales en estas direcciones. A estos dos tipos de orbitales se les ha denotado de acuerdo a su simetría como orbitales e_g y t_{2g} respectivamente.

Si el ion metálico está aislado, los orbitales “d” tienen la misma energía. Al colocar alrededor de este ion un campo de cargas negativas, los orbitales cambian su energía. En este caso específico, el campo proviene de la influencia de seis oxígenos que interactúan fuertemente con los orbitales e_g a lo largo de las direcciones “x”, “y” “z”. Este ambiente origina una separación Δ , entre los orbitales de menor energía t_{2g} y los de mayor energía e_g . (Figura 4, 5).

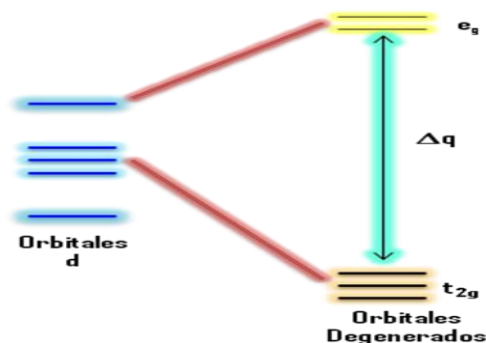


Figura 4. Desdoblamiento de los orbitales “d” de un átomo en un campo octaédrico.

Los orbitales moleculares de la molécula del dióxido de titanio se forman de la combinación de los orbitales atómicos de cada átomo en particular. La combinación de dos orbitales atómicos da como resultado la formación de dos orbitales moleculares, uno de estos el orbital de enlace, que corresponde a la atracción entre los átomos y, por lo tanto, produce un orbital molecular estable de baja energía.

El otro orbital molecular, el de antienlace, es el resultado de la repulsión entre los átomos y es un orbital molecular de alta energía. Los dos tipos de orbitales pueden contener dos electrones con spins apareados. Block propuso, en 1928, un procedimiento similar para formular una teoría de enlace metálico, denominada también teoría de bandas de los sólidos.

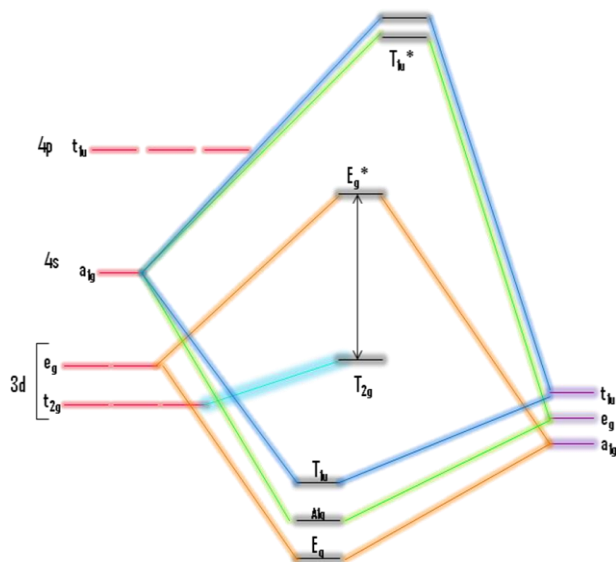


Figura 5. Diagrama de orbitales moleculares del ion Ti^{+4} en un campo octaédrico.

En los sólidos metálicos se trata de un conjunto infinito de átomos, en lugar de una cantidad relativamente pequeña de moléculas. Por lo tanto, se considera un conjunto de núcleos atómicos infinitos, todos ellos con sus separaciones internucleares normales en el cristal. Tomando en cuenta que al unir átomos en un cristal no se altera el número total de números con un número cuántico dado, cualquiera que sea el número de átomos que tenga el cristal⁶⁶. Este número grande de estados da como resultado niveles energéticos con mínima separación entre sí, que constituyen una banda de energía en el sólido⁶⁷. (Figura 6).

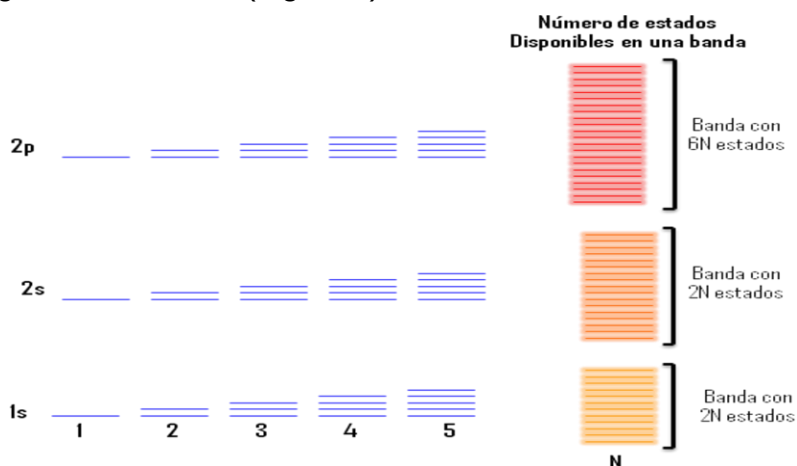


Figura 6. Formación de los niveles de energía, produciendo bandas energéticas. Las cuales se forman mediante la superposición de los orbitales atómicos.

La cantidad total de niveles en una banda es igual al número de átomos en el cristal. Como cada nivel de la banda, formada de orbitales atómicos s, puede alojar dos electrones con spins apareados y cada nivel energético de la banda formado con tres

orbitales atómicos puede dar acomodo a seis electrones con spins apareados, entonces un metal que contiene N átomos tendrá N niveles por banda, la banda formada por orbitales s tendrá un total de $2N$ estados energéticos disponibles y la banda formada por orbitales p poseerá un total de $6N$ estados de energía disponibles. Si la cantidad de átomos aumenta considerablemente (10^{23}) el espacio entre los niveles de una banda será del orden de 10^{-23} eV. Por lo tanto, los niveles energéticos de cada banda no se tratan como niveles discretos y se considera que constituyen un continuo⁶⁶. (Figura 7).

Las características generales de los diagramas de banda de energía al cero absoluto, muestran que los estados electrónicos cuánticos disponibles.

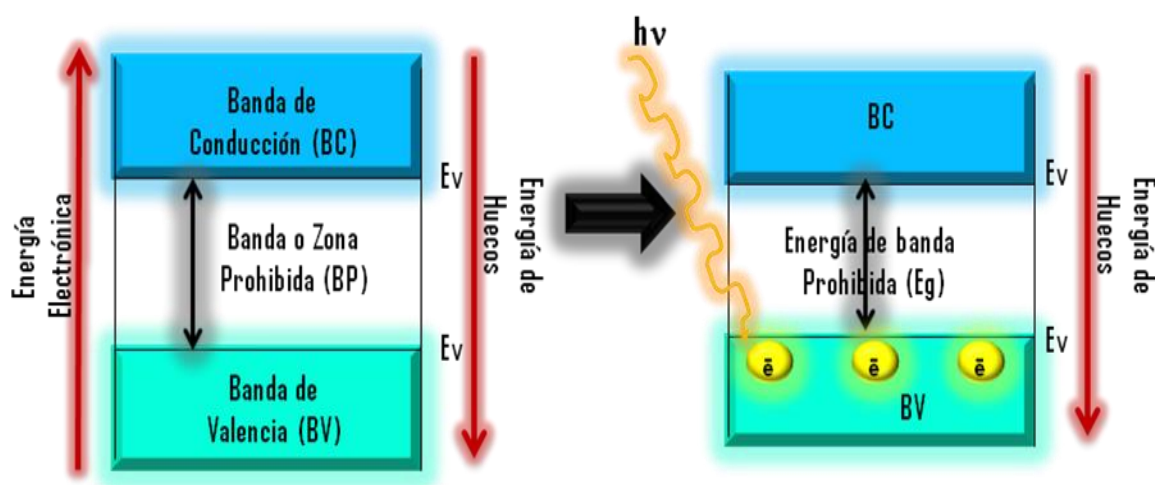


Figura 7. Diagrama simplificado de bandas del TiO_2 .

2.2. Óxido Cúprico (CuO).

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

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico es el óxido con mayor número de oxidación conocido como tenorita. Es un sólido negro con una estructura iónica que funde por encima de 1200°C con una cierta pérdida de oxígeno. Es un óxido básico y se disuelve en ácidos minerales (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) para formar las

correspondientes sales de cobre (II). El CuO pertenece al sistema monoclinico, con un grupo cristalografico de 2m o C_{2h} . El grupo espacial de su celda unidad es C2/c, y sus parametros de red son $a = 4.6837$ (5), $b = 3.4226$ (5), $c = 5.1288$ (6), $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54$ (1) $^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. El atomo de cobre esta coordinado por cuatro atomos de oxigeno en una configuracion aproximadamente cuadrangular plana, como se observa en la figura 8.

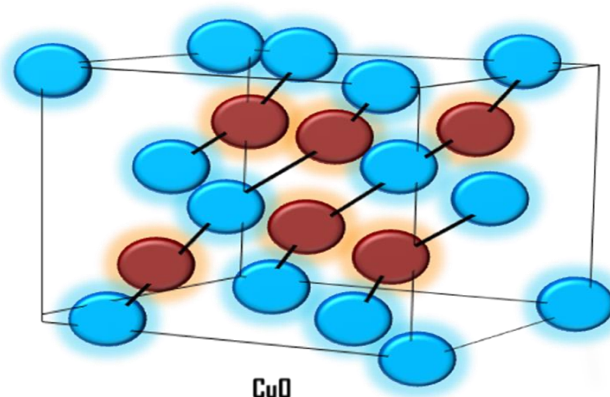


Figura 8. Celda unitaria del CuO.

Algunas propiedades fisicas del CuO se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades fisicas del CuO.

Nombre IUPAC	Óxido de cobre II
Nombre común	Oxido cúprico
Fórmula Molecular	CuO
Masa molar	79.545 g/mol
Aspecto físico	Polvo negro
Densidad y estado físico	6.31 g/cm ³ ; sólido
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad en etanol	Insoluble
Solución amoniacal	Soluble
Punto de fusión	1201°C (1474 K)
Punto de ebullición	2000°C (2273 K)

El CuO es un irritante y puede causar daño al sistema endocrino y sistema nervioso central. El contacto con los ojos puede causar irritación e importantes daños en la córnea, pudiendo causar conjuntivitis. En contacto con la piel causa irritación y decoloración. La ingestión del polvo puede resultar en un sabor metálico, náuseas, vómitos y dolor de estómago. En casos más severos, puede haber sangre en las heces o vómito negro o de color arcilla, ictericia y agrandamiento del hígado. La

inhalación puede causar daño a los pulmones y el diafragma. La inhalación de vapores durante la fusión de polvo de óxido cúprico puede conducir a una enfermedad llamada la fiebre de humo metálico y puede causar síntomas de tipo gripal. Así también puede causar una acumulación tóxica de cobre en un pequeño subconjunto de la población con enfermedad de Wilson.

El cobre es un oligoelemento esencial para la función normal de muchos tejidos, incluyendo el sistema nervioso, el sistema inmunitario, el corazón, la piel y para la formación de capilares. El CuO se utiliza en suplementos vitamínicos como una fuente segura de cobre y tratamientos sin receta médica. También es usado en productos de consumo como fundas de almohada y calcetines debido a sus propiedades cosméticas y antimicrobianas⁶⁷⁻⁶⁹. El riesgo de sensibilidad dérmica frente al cobre es considerado sumamente pequeño. El óxido cúprico puede ser usado para eliminar en forma segura materiales peligrosos tales como cianuro, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y dioxinas, a través de oxidación.

2.3 Óxido de manganeso IV.

El óxido de manganeso (IV) o dióxido de manganeso (MnO_2), es un óxido covalente del manganeso. Conocido como pirolusita, es el óxido más importante del manganeso, pero no el más estable, figura 9. En realidad el manganeso puede presentar varios número de oxidación, por ello puede formar una gran cantidad de compuestos con el oxígeno; es decir, puede formar los siguientes óxidos: MnO (óxido de manganeso II), Mn_2O_3 (óxido de manganeso III), MnO_2 (óxido de manganeso IV), MnO_3 (óxido de manganeso VI), Mn_2O_7 (óxido de manganeso VII).



Figura 9. Pirolusita: dióxido de manganeso.

El MnO_2 presenta una estructura cristalina semejante a la del rutilo del TiO_2 , figura 10.

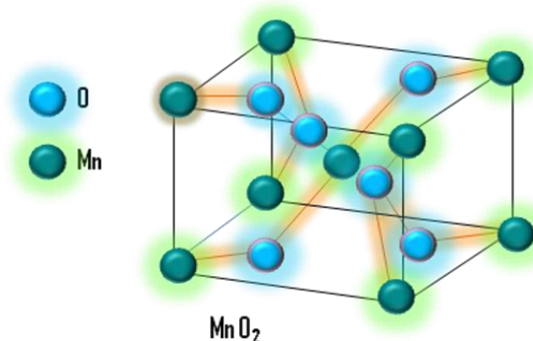


Figura 10. Estructura cristalina del MnO_2 .

Cada uno de los óxidos de manganeso tienen propiedades distintas, por ejemplo el MnO es un compuesto cuya estructura molecular es idéntica a la del cloruro de sodio (NaCl), mientras que el Mn_2O_3 negro tiene dos estructuras: alfa que corresponde a un sesquióxido C y gama está relacionada con la estructura de Mn_3O_4 . El Mn_2O_7 es el anhídrido del ácido permangánico y forma un aceite o cristales de color verde. Los óxidos MnO , Mn_3O_4 y Mn_2O_3 , son muy parecidos a los análogos de hierro. El dióxido de manganeso (MnO_2) se utiliza como fuente de manganeso y de todos sus compuestos, se utiliza también como oxidante en baterías alcalinas, en decoración de vidrio, pintura en porcelana, en electrotécnicas, pigmentos, en pinturas, barnices, textiles, y es un importante catalizador en la industria química. El MnO es ampliamente utilizado en la preparación de baterías en seco, como catalizador y en medicina. Algunos óxidos de manganeso son también utilizados en la obtención de cloro y yodo. Una característica que comparten todos los óxidos de manganeso y los oxihidróxidos de manganeso, es que al calentarlos en aire a unos 1000°C , es que forman Mn_3O_4 , que se observa como un sólido púrpura⁶⁷⁻⁶⁹.

2.4 Proceso SOL-GEL.

El proceso sol-gel se usa para preparar materiales poliméricos nanométricos tales como soportes, catalizadores y reservorios⁷⁰⁻⁷⁵. Las reacciones que ocurren en el proceso sol-gel son:

1. Hidrólisis del alcóxido metálico como precursores del óxido final.
2. Policondensación del material hacia la formación del producto final⁷⁶⁻⁷⁸.

La ventaja del método es que durante esta primera etapa de la reacción es posible la incorporación de metales activos. En la segunda etapa, el producto será un soporte y catalizador con el metal disperso sobre el soporte, además una parte pequeña de este metal se incorpora en la red del soporte modificando sus

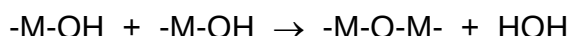
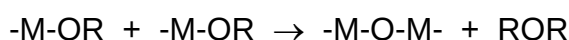
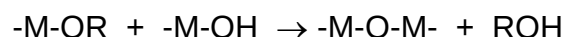
propiedades físicas, químicas y catalíticas. Así como también sirve como encapsulamiento de sustancias activas de tipo natural o sintéticas⁷⁷.

La hidrólisis se lleva a cabo con una cantidad controlada de agua y catalizada por ácidos o bases (HCl, CH₃COOH, H₂C₂O₄, NH₄OH), apareciendo consecutivamente grupos intermediarios como hidróxi (≡Ti-OH) y etóxi (≡Ti-OEt). En la reacción de polimerización se forma el gel⁷⁹⁻⁸¹. Cuando se llevan a cabo las reacciones, es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera casi simultánea formándose también grupos metaloxano (-Ti-O-Ti-)⁸².

Las reacciones de hidrólisis y condensación se expresan de la siguiente manera⁸³⁻⁸⁵:



Condensación (polimerización):



Donde:

M= Si, Al, Mg, Ti, etc.

R= Radical alquil.

En el proceso de condensación se determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades, además tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel⁸⁶⁻⁸⁷.

Las reacciones que se dan en el proceso sol-gel, son muy sensibles al tipo de alcóxido, concentración de los reactantes, presencia de moléculas orgánicas “neutras”, temperatura de reflujo, pH, concentración de agua y características del solvente⁸⁸.

En la posgelación se involucra el secado y los procesos de calcinación del gel: desorción de agua y evaporación del solvente, eliminación de residuos orgánicos y la dehidroxilación superficial del sólido acompañada por cambios estructurales. Durante

el procedimiento de secado, la red es altamente contraída hasta la obtención del gel⁸⁹.

III. HIPÓTESIS.

Las impurezas de los iones bimetálicos (Cu^{2+} y Mn^{2+}) influyen en el tamaño del nanocatalizador TiO_2 -3-6.

IV. JUSTIFICACIÓN.

La liberación de efluentes coloreados de las industrias que los utilizan representa un serio problema ambiental y una preocupación para la salud pública. En particular, las descargas de efluentes coloreados al medio ambiente es indeseable, no sólo debido a su color, sino también porque algunos colorantes de estas aguas residuales y sus productos desgastadores son tóxicos o mutagénicos para la vida. Sin tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado blue 19, utilizado en textiles como la mezclilla, es cercana a los 46 años. Otros colorantes utilizados son índigo y azul de metileno, los cuales son los más conocidos y utilizados desde la antigüedad. La mayor parte del color que pasa a estos efluentes, y más tarde al medio, se origina en el proceso de lavado (o desgaste) y blanqueado de fibras naturales como el algodón, y también de las etapas de secado y terminado de las prendas en las lavanderías de las maquiladoras. Dada la variedad de fibras, colorantes y productos utilizados, estos procesos generan efluentes de gran diversidad y complejidad química, los cuales no se tratan adecuadamente en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional. La remoción del color, sobre todo en los efluentes textiles, ha sido un gran desafío durante las décadas pasadas, y hasta ahora no hay ningún tratamiento económicamente atractivo que permita remover de un modo efectivo los tintes. En años pasados se hicieron notables avances en el empleo de aplicaciones biotecnológicas en los efluentes textiles, no sólo para remover el color, sino también para la completa eliminación del colorante. Entre ellos se hallan el mejoramiento de los tratamientos mediante filtración, oxidación química y técnicas especializadas de floculación, así como pretratamientos que incluyen digestión anaeróbica, biorreactores de película fija, reactivos de oxidación Fenton, electrólisis o flotación por espuma. Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación, pero todas ellas tienen limitaciones, por lo que requieren una investigación más a fondo y una mayor validación. Por lo tanto, se han desarrollado nuevas tecnologías de oxidación avanzada, como la oxidación fotocatalítica, la cual consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta y fotocatalizadores.

En el presente trabajo se pretende realizar la síntesis de nanocatalizadores de TiO_2 dopado con iones bivalentes de Cu y Mn para poder ser aplicados a procesos de fotodegradación de colorantes más complejos que el azul de metileno, como por

ejemplo, aquellos del tipo azoico; es decir, sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo ($-N=N-$).

V. OBJETIVOS.

5.1 Objetivo General.

Sintetizar nanocatalizadores de TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6 en medio ácido (pH 3) a 600°C por la técnica del sol-gel.

5.2 Objetivos Particulares.

1. Obtener nanocatalizadores de TiO_2 -3-6 (referencia) y CuMn/TiO_2 -3-6 a partir del proceso sol-gel.
2. Caracterizar los nanocatalizadores por métodos espectroscópicos (UV-VIS, FTIR y DRX).
3. Determinar el tamaño de partícula de los nanocatalizadores obtenidos por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1 Desarrollo experimental.

Se realizaron dos síntesis por separado de nanocatalizadores de TiO_2 (referencia) y TiO_2 dopado con iones de Cu (II) partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reactivo, $\geq 90\%$ Sigma-Aldrich) e iones de Mn (II) del $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reactivo, $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich), por el método sol-gel y se sometieron a un tratamiento térmico de 600°C . Todos los nanocatalizadores (TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6) se sintetizaron en las mismas condiciones en forma separada, manteniendo constante la temperatura de reflujo, volumen de agua desionizada, alcohol butílico, n-butóxido de titanio IV y pH, durante toda la reacción de síntesis y agitación del sistema. La temperatura del reflujo es de 70°C con una parrilla de calentamiento con agitación integrada. El esquema de síntesis se muestra en la figura 11.



Figura 11. Esquema de síntesis del nanocatalizador CuMn/TiO_2 -3-6.

6.2 Nanocatalizadores TiO_2 -3-6.

Una solución homogénea previamente elaborada con 118.59g ($\delta = 0.81 \text{ g/mL}$) de butanol anhidro ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 99.8%, Sigma-Aldrich), 36.0g ($\delta = 1.0 \text{ g/mL}$) de agua desionizada y 8.56g de ácido clorhídrico (HCl reactivo ACS, > 99.5 , Sigma-Aldrich). Ésta se vierte a un reactor de tres bocas previamente colocado en una manta de calentamiento integrada a un sistema de agitación. Se agita la solución con un movimiento constante y se incrementa la temperatura de reflujo de 0°C a 70°C . Posteriormente, se agregan 21.96g ($\delta = 1.008 \text{ g/mL}$) de n-butóxido de titanio [$\text{Ti}(\text{but})_4$, 97% Sigma-Aldrich] por 2 horas hasta la formación del gel. La solución en forma de gel se sumerge en un recipiente que tiene agua con hielo a 10°C por 30min.

La eliminación del solvente se realiza con un rotavapor (marca ESELVE) a 50°C con vacío. El nanocatalizador TiO_2 se calcina a 600°C por 24h, obteniéndose el nanocatalizador TiO_2 -3-6 (TiO_2 pH3 a 600°C).

6.3 Nanocatalizadores CuMn/TiO₂-3-6.

El procedimiento de síntesis de los nanocatalizadores CuMn/TiO₂ es de forma similar a la que se realizó con los nanocatalizadores TiO_2 -3-6. Se agregaron 2.89g de cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ACS reactivo, $\geq 90\%$ Sigma-Aldrich) y 1.62g cloruro de manganeso tetahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ACS reactivo, $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich) a la solución homogénea. Posteriormente se realizó el mecanismo de la síntesis del nanocatalizador TiO_2 -3-6 descrito anteriormente. Finalmente se obtuvieron los nanocatalizadores CuMn/TiO₂-3-6 (CuMn/TiO₂ pH3 a 600°C).

VII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Se utilizaron las siguientes técnicas para la caracterización de los nanocatalizadores de TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6.

7.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de FTIR identifica principalmente los diferentes modos de vibración de alargamiento y flexión correspondientes a los grupos funcionales presentes en los nanoreservorios TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6. Se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier marca Digilab Scimitar Series FTS 3000 MX. Se elaboraron pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante, utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm^{-1} . Figura 12.



Figura 12. Espectrofotómetro de FTIR.

7.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (Reflectancia Difusa).

La espectroscopia de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica empleada sobre materiales para poder describir los comportamientos de las transiciones electrónicas y proporciona información sobre el tipo y la naturaleza (electrónica) de los enlaces de la muestra. Esta técnica se basa en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo desde un intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm (región ultravioleta) y de 400 a 900 nm (región visible).

La espectroscopia UV-VIS, se basa en el estudio de transiciones electrónicas que se presentan en los materiales estudiados. (Figura 13).



Figura 13. Espectrofotómetro UV-VIS.

7.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X permite determinar la cristalinidad del sólido o las posibles fases cristalinas que lo componen. Así también puede dar información sobre el tamaño de las fases cristalinas presentes en los nanoreservorios obtenidos. (Figura 14).



Figura 14. Espectrofotómetro de DRX.

7.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Esta técnica, produce imágenes por la detección de electrones que son transmitidos a través de una muestra. Permite determinar el tamaño promedio de las partículas y la textura superficial de los nanocatalizadores. (Figura 15).



Figura 15. Equipo de Microscopio Electrónico de Transmisión.

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

En la figura número 16, se muestran los espectros de FTIR de los nanocatalizadores TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6.

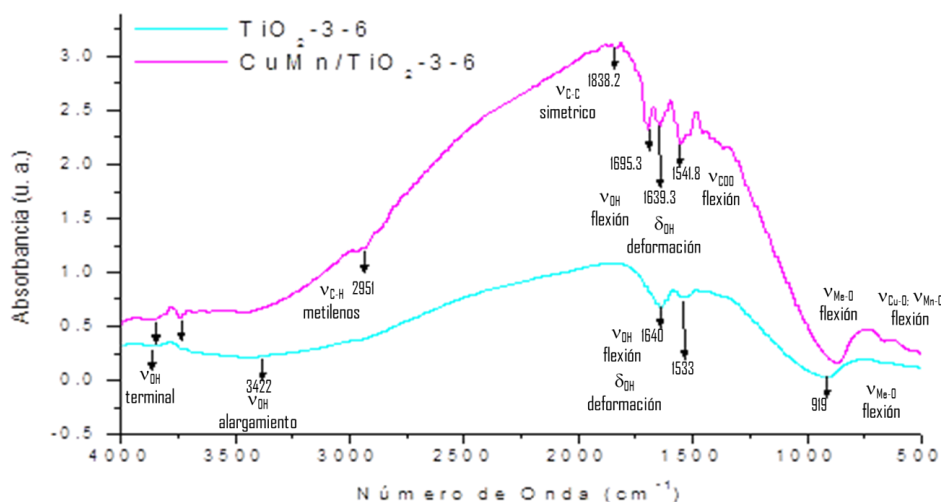


Figura 16. Espectros de FTIR de los nanocatalizadores TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6.

La curva en color azul nos representa el nanomaterial TiO_2 -3-6. Se observa una banda de absorción muy ancha en 3422.0 cm^{-1} , correspondiendo al modo de vibración de alargamiento de tipo $\nu_{\text{O-H}}$, que identifica los grupos hidroxilos (OH^-), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del butanol (R-OH), presentes en los poros del dióxido de titanio formados durante la primera etapa de gelación⁹⁰. Así también se puede observar una pequeña banda de absorción en 3844.3 cm^{-1} que representan los grupos OH^- que están enlazados de forma diferente sobre la estructura y poros del TiO_2 . Los llamados grupos OH^- terminales ($\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$)⁹¹. Hacia 2951.0 cm^{-1} se observan los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos C-H metilos y metilenos presentes en el material TiO_2 . Hacia 1640.0 cm^{-1} se presenta el modo de vibración de tipo flexión (ν_{OH}), de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nanomaterial TiO_2 -3-6. Se les asocia principalmente a la humedad del nanomaterial, del solvente y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada⁹². En la región de baja energía del espectro infrarrojo se presentan las bandas de absorción tipo flexión, que corresponden a la interacción de las especies Ti-O en 919.0 cm^{-1} y 671 cm^{-1} .

Los nanomateriales de CuMn/TiO_2 -3-6 (curva rosa, de la figura 14) presentan los mismos nodos vibracionales de alargamiento: ($\nu_{\text{O-H}}$) y ($\nu_{\text{C-H}}$), como los de flexión: ($\nu_{\text{O-}}$

H), (δ_{HOH}), (ν_{COO^-}), ($\nu_{\text{C-H}}$), (δ_{CH_3}), ($\nu_{\text{C-C}}$), ($\nu_{\text{C-O}}$) y ($\nu_{\text{Ti-O}}$) del TiO_2 -3-6. Sólo se presenta el modo de vibración ($\nu_{\text{O-H}}$) tipo alargamiento en 3452.4 cm^{-1} , que corresponde a la solvatación de nanocatalizador y hacia regiones de menor energía en 3844.3 cm^{-1} y 3742.7 cm^{-1} los modos de vibración tipo alargamiento que representan los grupos OH^- que están enlazados de forma diferente sobre la estructura y poros del TiO_2 . Los llamados grupos OH^- terminales ($\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$) y los grupos OH^- tipo puente ($\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)⁹³. El modo de vibración ubicado en 1838.2 cm^{-1} es asignado a la interacción de las especies C-C y C-H simétricos y deformación (δ_{CH_3}). En la región de solvatación del nanocatalizador se presentan dos bandas de absorción correspondientes a los modos tipo flexión (ν_{OH}) en 1695.3 cm^{-1} y 1639.6 cm^{-1} , de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nanomaterial CuMn/TiO_2 -3-6. El modo de vibración ubicado en 1541.8 cm^{-1} , se presenta la banda corresponden a las vibraciones tipo alargamiento asimétricas ν_{COO^-} de iones carboxilato⁹⁰⁻⁹⁹. A regiones de baja energía del espectro infrarrojo hacia 869.4 ; 666.3 y 554.9 cm^{-1} , se presentan los nodos de vibración de tipo flexión ($\nu_{\text{Ti-O}}$) de los grupos Ti-O ⁹⁰⁻⁹⁹.

8.2 Espectroscopia UV-Vis.

La figura número 17, muestran los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO_2 -3-6 (referencia) y CuMn/TiO_2 -3-6.

De la figura 17, se observa que al dopar el TiO_2 -3-6 con las impurezas de iones Cu^{2+} y Mn^{2+} , el valor de energía de banda prohibida se desplaza hacia regiones de menor energía del espectro UV-VIS. El nanocatalizador TiO_2 -3-6 presenta una longitud de onda de 436.5 nm , que corresponde al límite de la radiación ultravioleta-visible, mientras que el nanocatalizador presenta un valor de longitud de onda de 456.5 nm ubicado en la región visible.

De acuerdo al valor de la energía de banda prohibida en eV, de la tabla 4, se establece que la fase cristalina predominante para ambos nanocatalizadores (TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6), es rutilo. Como lo indica Jinkai Zhou et. al¹⁰⁰, los nanocatalizadores obtenidos tienden a presentar la estructura cristalina rutilo (3.2 eV). Este comportamiento es característico de semiconductores de banda directa.

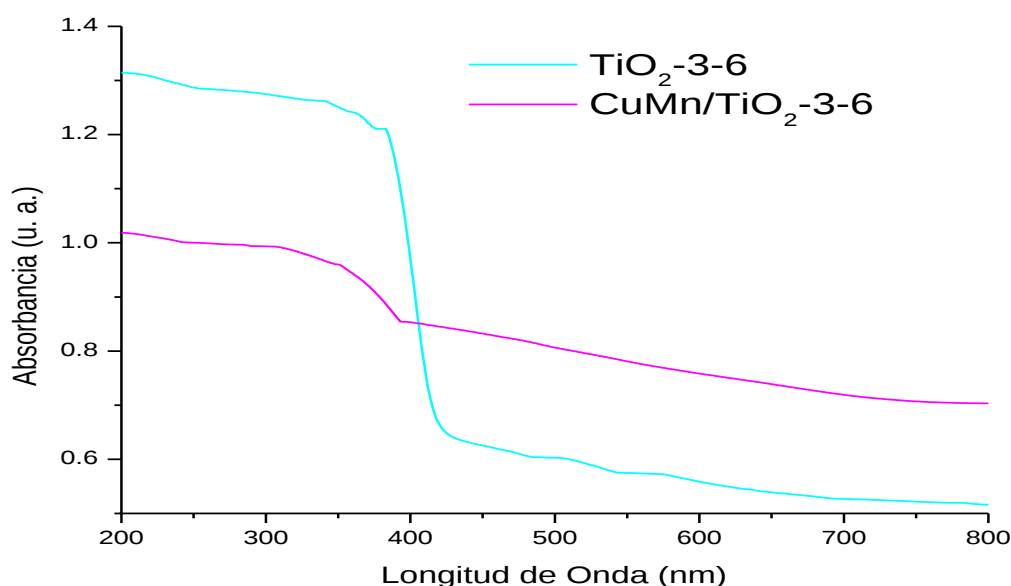


Figura 17. Espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO₂-3-6 y CuMn/TiO₂-3-6.

Tabla 4. Datos de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores TiO₂-3-6 y CuMn/TiO₂-3-6.

Nanomaterial	λ (nm)	E_g (eV)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	Región espectral
TiO ₂ -3-6	436.5	2.84	6.87	UV-VIS (morado)
CuMn/TiO ₂ -3-6	456.5	2.72	6.57	UV-VIS (morado)

La excitación electromagnética corresponde a las transiciones que se presentan desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando¹⁰¹, corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico Pí (π), al estado final de Pí de antienlace (π^*)¹⁰². Desde el punto de vista de orbitales moleculares, el borde superior de la banda de valencia está compuesto por orbitales atómicos 2p del oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace, mientras que la parte más baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente por orbitales atómicos 4d del Ti.

8.3 Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 18 se presentan los Difractogramas de Rayos X de los nanocatalizadores TiO₂-3-6 y CuMn/TiO₂-3-7. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaqueta en polvo en un contenedor de muestras de vidrio. La intensidad de la radiación se determinó por escaneo en pasos, en el

intervalo de 2θ entre 10° y 80° . En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión par los átomos neutros de “International Tables for X-Ray Crystallography”¹⁰³.

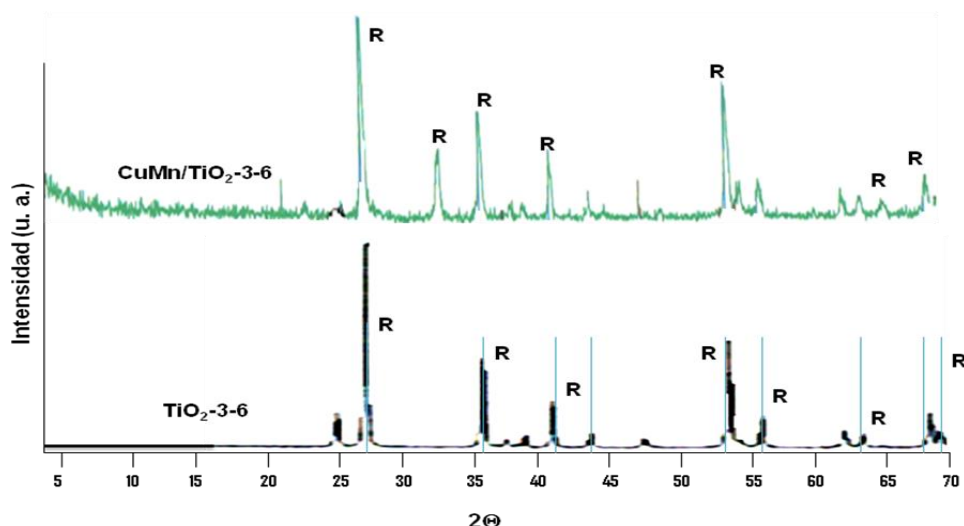


Figura 18. Difractograma de los nanocatalizadores TiO₂-3-6 y CuMn/ TiO₂-3-6.

Se observa la presencia de la fase rutilo en ambos nanocatalizadores (TiO₂-3-6 y CuMn/ TiO₂-3-6). La distancia (en 2θ) de los picos de difracción más representativos, que caracterizan a la fase rutilo de acuerdo a “International Tables for X-Ray Crystallography”, son: 27.4, 36.1, 39.2, 42.2, 47.2, 55.0 y 67.1. Las reflexiones de estos picos son: 110, 101, 200, 111, 210, 211 y 220, respectivamente.

En la evolución de las fases cristalográficas que presenta el TiO₂, no se observa la influencia de la concentración de las impurezas adicionadas a la matriz del óxido de titanio, sólo se establece que la fase cristalina (rutilo) obtenida es función de la temperatura, como se presenta en el esquema 2.

Broquita ($25^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C} < t < 400^\circ\text{C}$)

Anatasa ($400^\circ\text{C} < t < 600^\circ\text{C}$)

Rutilo ($600^\circ\text{C} < t < 950^\circ\text{C}$).

Esquema 2. Efecto de la temperatura en $^\circ\text{C}$ en la estabilidad de las fases cristalinas del TiO₂.

8.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio textural de los nanomateriales TiO_2 -3-6 y CuMn/TiO_2 -3-6 se desarrollo con la técnica de Micrografía Electrónica de Transmisión (TEM), las micrografías de los nanocatalizadores obtenidos se muestran en las figuras número 19 y 20 respectivamente.

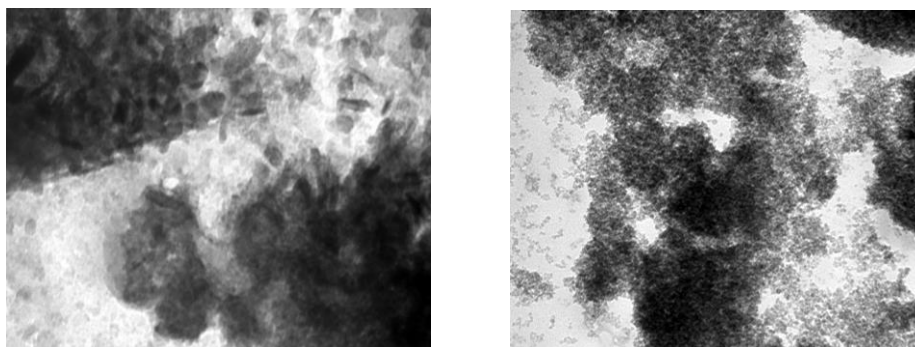


Figura 19. Micrografía de los nanocatalizadores TiO_2 -6.

La micrografía del nanomaterial TiO_2 -3-6 presentan partículas aglomeradas cristalinas con una estructura tipo elíptica, presentando un diámetro promedio de partícula de aproximadamente de 20nm. Se puede observar la presencia de partículas independientes tipo elipiticas y aglomerados de partículas cuyo tamaño promedio de partícula es de 8 nm.

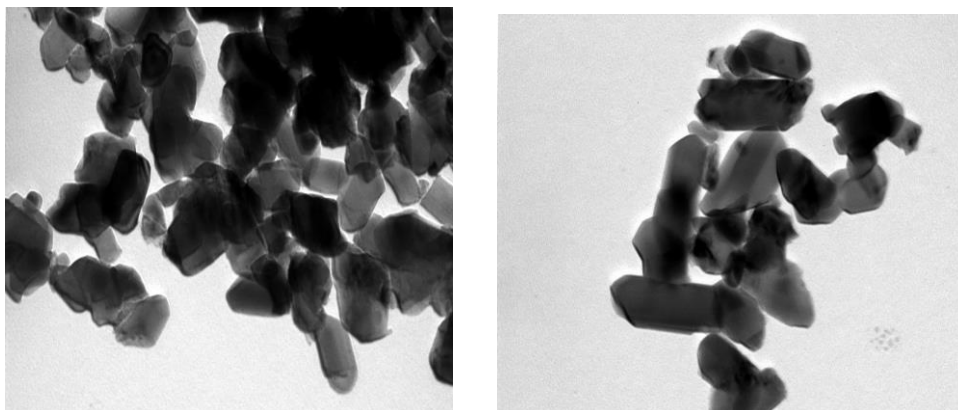


Figura 20. Micrografía de los nanocatalizadores CuMn/TiO_2 -3-6.

Al incrementar la temperatura de calcinación de 70°C a 400°C , el nanocatalizador CuMn/TiO_2 -3-6 presenta una textura totalmente cristalina tipo elíptico. El diámetro promedio de partícula para este nanocatalizador es del orden de 120 nm. El incremento en el tamaño de partícula posiblemente se puede deber a dos factores: la presencia de los iones Cu^{2+} y Mn^{2+} en la malla del TiO_2 y al incremento de la temperatura (de 70°C a 400°C).

IX. CONCLUSIONES.

1. Se sintetizaron nanocatalizadores de TiO_2 -3-6 con impurezas de Cu^{2+} y Mn^{2+} al 3% en masa.
2. Se identificaron los grupos funcionales de Ti-O y posiblemente en el nanocatalizador de CuMn/TiO_2 -3-6, las interacciones de Cu-O y Mn-O, que están presentes en la región de número de onda de 800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , (se observa la presencia de dos pequeñas bandas en esta región).
3. La energía de banda prohibida (E_g), de los nanocatalizadores CuMn/TiO_2 -3-6, disminuye 0.1eV respecto a la E_g de los nanocatalizadores de TiO_2 -3-6, debido a las impurezas presentes en la malla del TiO_2 .
4. El tamaño promedio de partícula de los nanocatalizadores de TiO_2 -3-6 aumenta de 8nm hasta 100nm, por el efecto de las impurezas.
5. Se estabiliza totalmente la fase rutilo en el nanocatalizador de CuMn/TiO_2 -3-6, mientras para el nanocatalizador de TiO_2 -3-6 existe una pequeña porción de fase anatasa, como lo muestra el estudio de DRX.

X. SUGERENCIAS.

Se sugiere seguir estudiando este tipo de nanomateriales con diferentes técnicas fisicoquímicas para tener un completo estudio y en base a dichos resultados, probar dichos nanocatalizadores en procesos de reacciones de degradación de sustancias altamente contaminantes.

XI. BIBLIOGRAFÍA.

1. T. L. Goerne, Obtencion de soportes y catalizadores por el metodo sol-gel, tesis de doctorado, UAMI (1990).
2. J. Papp, S. Soled, K. Dwight and A. Wold, Chem. Mater., 6, 496-500, (1994).
3. F. Gracia, J. P. Holgado, A. Caballero, A. R. González-Elipe, J. Phys. Chem. B., 108 (45), 17466-17476, (2004).
4. R. T. Yang, J. P. Chen, E. S. Kikkinides and L. S. Cheng, J. E. Cichanowicz; Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1440-1445, (1992).
5. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. Y. Yates, Jr. Chem. Rev., 95, 735, (1995).
6. R. L. Pozzo, M. A. Baltana's, A. E. Cassano, Catal. Today, 39, 219, (1997).
7. J.-M. Herrmann, Catal. Today, 24, 157, (1995).
8. J.-M. Herrmann, Catal. Today, 53, 115, (1999).
9. A. Hagfeldt, M. Gratzel, Chem. Rev., 95, 49, (1995).
10. K. Otsuka, I. Yamanaka, Catal. Today, 57, 71, (2000).
11. J. Rodríguez, M. Gómez, S.-E. Lindquist, G. D. Granqvist, Thin Solid Films, 360, 250, (2000).
12. B. Bems, F. C. Jentoft, R. Schlogl, Appl. Catal. B: EnViron, 20, 155, (1999).
13. Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima. JSAP International, 44 12, 8269-8285, (2005).
14. Haimei L.; Wensheng J.; et al. Synthesis and Characterization of Titania Prepared by Using a Photoassisted Sol–Gel Method. Langmuir 2003 Vol. 19 pp 3001 – 3005.
15. Tao H.; Ying M.; Comparison between the effects of TiO₂ synthesized by Photoassisted and conventional sol–gel methods on the phototropism of WO₃ colloids. Journal of Colloids and Interface Science 2004 Vol. 279 pp 117 – 123.
16. Gang L.; Zhigang C.; et al. Visible Light Photocatalyst: Iodine-Doped Mesoporous Titania with a Bicrystalline Framework. J. Phys. Chem. B 2006 Vol. 110 pp 20823 – 20828.
17. Mary Ann Fox, James K. Whitesel/ Química Orgánica 2a edición/ Editorial person education/ México. ISBN: 968-444-335-8 pág. 191-217, (2000).
18. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, J. Non-Cryst. Solids, 89, 206 (1987).
19. T. L. Goerne, Obtención de soportes y catalizadores por el método sol-gel, tesis de doctorado, UAMI (1990).
20. M. Trillas, J. Peral, X. Domenech, Appl. Catal. B: Env, 5, 377 (1995).
21. L. Tauster, S. C. Fung, R. T. Baker and J. A. Horleys, Science, 211, 1121 (1981).
22. B. J. Tatarchuk and J. A. Dumesic, J. Catal., 70, 308 (1981).
23. Z. Wang, S. K. Saxena, V. Pischedda, H. P. Liermann y C. S. Zha, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 8317.

24. R. S. Drago, Physical method for chemists, Sanders College Publishing
Harcourt Brace Jovanovich College Publishers, 441, (1992).
25. S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, De. Wiley-Interscience
publication, (1976), 14.
26. W. B. Hannay, Treatise on solid state chemistry, Vol. 3 (Plenum Press, New
York, 1976) capítulo 3.
27. G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone and D. K. J. Sharma, J.
Am. Chem. Soc., 107, 8054 (1985).
28. T. Rajh, Z.V. Saponjic and O.I. Micic, Langmuir, 8, 1265 (1992).
29. D. Bahnemann, A. Henglein and L. Spanhel, Faraday Discussions Chem. Soc.,
78, 51 (1984).
30. D. Lawless, N. Serpone and D. Meisel, J. Phys. Chem., 95, 5166 (1991).
31. V. E. Henrich, Rep. Prog. Physics, 48, 1481 (1985).
32. R.R. Bacsa, J. Kiwi, Appl. Catal. B: Env. 16, 19 (1998).
33. S. Matsuda and A. Kato, Appl. Catal., 8, 149 (1983).
34. B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers a división
of John Wiley & Sons, pag. 5 (1966).
35. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book
Company, pag. 57 (1962).
36. Matthews, R. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85 (6), 1291-1302, (1989).
37. V. E. Henrich, R. L. Kurtz, Physical Review B, 23, 6280, (1981).
38. J. Goniakowski, M. Gillan, Surface Science, 350, 145, (1996).
39. P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, M. C. Payne,
Chemical physics Letters, 261, 246, (1996).
40. Y. Yanagisawa, T. Sumimoto, Applied Physics Letters, 64, 3343, (1994).
41. M. C. Torquemada, J. L. Segovia, E. Román, Surface Science, 337, 31,
(1995).
42. H. Kobayashi, M. Yamaguchi, Surface Science, 214, 466, (1989).
43. A. Markovits, J. Ahdjoudj, C. Minot, Surface Science, 365, 649, (1996).
44. J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F. R. Sensato, E. R. Leite, F. M. L. G.
Stamato, E. Longo, International Journal of Quantum Chemistry, 65, 625,
(1997).
45. R. Heise, R. Courths, Surface Science, 331-333, 1460, (1995).
46. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, 193, 33,
(1988).
47. K. D. Schirbaum, et al, Surface Science, 345, 261, (1996).
48. H. Onishi, T. Aruga, Ch. Egawa, Y. Iwasawa, Surface Science, 199, 54,
(1988).
49. D. R. Warbuton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott, G.
Thornton, Surface Science, 269/270, 305, (1992).

- 50.C. Cristiani, M. Belloto, P. Forzatti and F. Bregani, J. Mater. Res., 8, 2019, (1993).
- 51.T. Yok, A. Yuasa, K. Kamiya and Sakko, J. Electrochem. Soc., 138, 2279, (1991).
- 52.C. Da Fonseca and M. Da Cunha Belo, C. R. Acad. Sci. II, Mec. Phys. Chem. Astron., 318, 753, (1994).
- 53.G. Gusmono, G. Montesperelli, P. Nunziante. E. Traversa, A. Montero, M. Braghini, G. Mattogno and A. Bearzotti, J. Ceram. Soc. Jpn, 101, 1095, (1993).
- 54.J. Huusko, V. Lontto and H. Toruela, Sens, Actuators B., Chem., 16, 245, (1993).
- 55.M. Grätzel, MRS Bull, 18, (11), 61, (1993).
- 56.J. J. Alexander and H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 90, 4260 (1968).
- 57.151. R. Gale and A. J. McCaffery, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1344 (1973).
- 58.152. M. Gratzel in "Photocatalysis: Fundamentals and Applications", N. Serpone and E. Pelizzetti Editors, Chapter 5, Wiley and Sons (1994).
- 59.153. J. A Wang, R. L. Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro and X. Bokhimi, J. Phys Chem., B, 105, 9692 (2001).
- 60.154. G. N. Schrauzer, T. D. Guth, J. Am. Che. Soc., 99, 718 (1977).
- 61.155. C. J. Brinker and G. W. Sherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., San Diego, (1990).
- 62.156. S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli and F. Brouers, Langmuir, 13, 1145 (1997).
- 63.157. E. Sánchez "Síntesis y Caracterización de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂", Tesis de Doctorado (2000).
- 64.158. M. Tzompantzi, "Síntesis y Caracterización de ZrO₂ y ZrO₂-SiO₂ vía sol-gel", Tesis de Doctorado " (2002).
- 65.159. S. Blacher, R. Pirard, J. P. Pirard, B. Sahouli and F. Brouers, Langmuir, 13, 1145 (1997).
- 66.160. T. López, J. A. Moreno, R. Gómez, X. Bokhimi, J. A. Wang, h. Yee-Madeira, G. Pecchi and P. Teyes, J. Meter. Chem., 12, 1 (2002).
- 67.T. L. Brown, H. E. y B. E. Bursten, Química la Ciencia Central, México: Prentice Hall. Hispanoamericana, Quinta Edición. (2006)
- 68.Ebbing and D. Darrell, Química General. México. McGraw-Hill. Quinta edición (2009).
- 69.Isabel Rodríguez Romero, "Estudio de la actividad fotocatalítica de nanocatalizadores de ZrO₂ dopado con iones bivalentes de Cu y Mn en la degradación del azul de metileno", Tesis de Licenciatura, Depto. Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
70. Ariadna Patricia Langle Martínez, "Evaluación de la Actividad Hipoglucémica de Nanomateriales TiO₂ con Extracto de Stevia Rebaudiana Bertoni en Ratas

- Diabéticas Inducidas con aloxano”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
71. Javier Aguilar Rosas, “Encapsulamiento y Caracterización de Glucósidos a partir de extracto de llantén Mayor en matrices de ZnO y la evaluación de su actividad cicatrizante”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
 72. Alonso, J. A. y Rubio, A (2001). Nanotubos de carbono. Nuevos sensores químicos. Revista Investigación y Ciencia:295 (2001).
 73. Nanomaterials. Edited by: Mohammed Muzibur Rahman. Intech. EUA. (2011).
 74. Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Edited by: Jian Ru Gong. EUA. (2011).
 75. Materiales CERAMICOS. Síntesis SOL.GEL revisión noviembre, 2012. www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf
 76. Adela Hernández Castillo, “Cálculo de la constante de velocidad de degradación del azul de metileno en nanocatalizadores CuMn/ZrO₂”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2012).
 77. Andrea Blanca Arrieta, “Estudio de la actividad catalítica de nanomateriales de ZrO₂ con K¹⁺ al 1% en reacciones aldólicas”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2014).
 78. Armando Xochihua Jiménez, “Síntesis y caracterización de nanomateriales de TiO₂ con glibenclamida”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2014).
 79. Reyes Bravo Ramón Enrique, “Evaluación de la actividad hipoglucémica de nanomateriales TiO₂ con extracto de C. Obtusifolia en ratas diabéticas”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2014).
 80. Nadica D. A.; Marjana I. C.; et al. Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO₂ Particles. J. Phys. Chem. C 2006 Vol. 110 pp 25366–25370.
 81. Jan L. S.; Wenjun J.; et al. Biocatalitically Templated Synthesis of Titanium Dioxide. Chem. Mater. 2003 Vol. 15 pp 4804–4809.
 82. Haimei L.; Wensheng J.; et al. Synthesis and Characterization of Titania Prepared by Using a Photoassisted Sol–Gel Method. Langmuir 2003 Vol. 19 pp 3001–3005.
 83. Tao H.; Ying M.; Comparison between the effects of TiO₂ synthesized by photoassisted and conventional sol–gel methods on the photochromism of WO₃ colloids. Journal of Colloids and Interface Science 2004 Vol. 279 pp 117–123.
 84. Diego Armando López De la Cruz, “Actividad catalítica de nanomateriales de ZrO₂ con Li⁺ al 3% en reacciones “aldólicas”, Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2014).

85. Diana Villarce Trujillo, "Dependencia de la Constante de Velocidad de Degradación del Azul de Metileno en Nanocatalizadores TiO_2 y CuMn/TiO_2 respecto al pH., Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2012).
86. P. Reinhardt, B. A. Hess, Physical Review B, 50, 12015 (1994).
87. J. Purton, D. W. Bullett, P. M. Oliver, S. C. Parker, Surface Science, 336, 166 (1995).
88. Podlousky, S. C. Steineman, New J. Chem., 16, 1139 (1992).
89. V. E. Henrich, R. L. Kurtz, Physical Review B, 23, 6280 (1981).
90. Vianey Ramos Barragan, "Fotodegradación de fenol con nanocatalizadores WO_3/TiO_2 ", Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
91. Violeta Álvarez Quiroz, "Síntesis y caracterización de nanoreservorios de TiO_2 , VA/TiO_2 (probable aplicación contra cáncer y artritis reumatoide)", Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
92. F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada and E. Suzuki, J. Phys., Chem., B., 104, 2012 (2000).
93. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, (2002).
94. M. Bensitel, V. Lamotte, O. Saur, J.C. Lavalley, Spectrochim. Acta, 43A, 1487 (1987).
95. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., 3, 65 (1993).
96. V. Indovina, M. Occhiuzzi, D. Pietrogiacomini and S. Tuti, J. Phys. Chem. B, 103, 9967 (1999).
97. F. Ouyang, J. N. Kondo, K. Maruya and K. Domen, J. Of Phys. Chem. B 101, 4867 (1997).
98. M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, Langmuir, 17, 768 (2001).
99. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 3503-3511
100. Jinkai Zhou et. al., Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 3503-3511
101. L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker and R. Hoffman, Phys. Rev. B, 25, 7157 (1982).
102. Minerva Araceli Carvajal Martínez, "Síntesis y caracterización de nanomateriales de ZrO_2 dopado con iones Cs^+ al 1%", Depto. de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, (2013).
103. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, (2012).