



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE
 TiO_2 Y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ POR SOL-GEL”

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN FARMACIA

PRESENTA:
p. F. JUAN ANTONIO TELA JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. ALFONSO DÍAZ FONSECA

ASESORES DE TESIS:

Dr. JOSÉ ALBINO MORENO RODRÍGUEZ

M. C. LILIÁN AURORA MORENO RODRÍGUEZ



VERANO 2015

ÍNDICE.

I. INTRODUCCIÓN	Pag. 4
II. ANTECEDENTES	Pag. 5
2.1 Nanomateriales.....	Pag. 5
2.2 Óxido de Titanio (TiO ₂).....	Pag. 5
2.3 Método de Síntesis Fina (sol-gel).....	Pag. 7
2.4 Coloides.....	Pag. 7
2.5 Precursores.....	Pag. 8
2.6 Preparación del sol.....	Pag. 9
2.7 Gelación del sol.....	Pag. 10
2.8 Remoción del disolvente.....	Pag. 10
2.9 Estado del arte.....	Pag. 10
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	Pag. 11
IV. JUSTIFICACIÓN	Pag. 12
V. HIPOTESIS	Pag. 13
VI. OBJETIVOS	Pag. 13
6.1 Objetivo General.....	Pag. 13
6.2 Objetivos Particulares.....	Pag. 13
VII. PARTE EXPERIMENTAL	Pag. 13
7.1 Actividades.....	Pag. 13
7.2 Sustancias Químicas.....	Pag. 13
7.3 Material de laboratorio.....	Pag. 14
7.4 Equipo de Laboratorio.....	Pag. 14
7.5 Síntesis de nanocatalizadores.....	Pag. 14
7.6 Nanocatalizador de TiO ₂	Pag. 15

7.7 Nanocatalizador de V ³⁺ /TiO ₂ -3-70.....	Pag. 16
7.8 Tratamiento térmico a 550°C.....	Pag. 16
VIII. Técnicas de Caracterización.....	Pag. 18
8.1 Espectroscopia infrarroja (IR).....	Pag. 18
8.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	Pag. 18
8.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	Pag. 19
8.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	Pag. 19
IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	Pag. 20
9.1 Espectroscopia IR.....	Pag. 20
9.2. Difracción de rayos X (DRX).....	Pag. 24
9.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa).....	Pag. 27
9.5 Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	Pag.31
9.5 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).....	Pag. 33
X. CONCLUSIONES.....	Pag. 35
XI. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO.....	Pag. 36
XII. BIBLIOGRAFÍA.....	Pag. 37

“Síntesis y Caracterización de nanocatalizadores de TiO_2 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ por sol-gel”

I. INTRODUCCIÓN.

En el mundo existen más de 80 centros urbanos con una población de más de tres millones de habitantes, según información recopilada por el Banco Mundial (2001), 15 de ellas han sido llamadas megaciudades pues su población excede a los 10 millones. En concordancia con el número de habitantes la contaminación ha venido a ser un grave problema, los recursos naturales se han visto afectados por la presencia humana. Uno de estos factores es la calidad del aire. Los valores de la media anual según la Organización Mundial de la Salud (OMS) para las normas de calidad del aire son $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas suspendidas totales (PST), de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de bióxido de azufre (SO_2) y de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de bióxido de nitrógeno (NO_2); sin embargo, la ciudad de México que cuenta con 18.13 millones de habitantes tiene una concentración de PST de $279 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de $74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para SO_2 y de $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso del NO_2 [1], estas sustancias son precursoras del smog fotoquímico, la lluvia ácida y el calentamiento global. Por lo tanto es necesario reconocer y priorizar el problema para lograr solucionarlo en el menor tiempo posible bajo condiciones realizables dentro de la vida cotidiana de las ciudades y por supuesto a un costo accesible. El deterioro en la calidad del aire tiene, entre sus principales causas, las emisiones atmosféricas provenientes de los sectores de transporte, industrial y agrícola, el proceso de deposición de desechos, los incendios forestales y las fuentes domésticas, por lo tanto es coherente pensar en el desarrollo de los nanomateriales de construcción con nanopartículas como una alternativa viable para tratar de disminuir esta polución.

Entre los nanomateriales, se encuentran aquellos que contienen TiO_2 , éste presenta propiedades fisicoquímicas que lo hacen bastante atractivo en procesos ambientalistas, porque es químicamente muy estable, no es tóxico y presenta un costo relativamente menor en comparación con otros óxidos metálicos. Es así como la adición de nanopartículas de TiO_2 a los materiales de la construcción, puede ayudar a la degradación de contaminantes hallado en el aire [2] y en el agua [3], descomposición de bacterias (efecto bactericida) [4] y efectos de autolimpieza [5, 6]. En este último proceso, las superficies sólidas con dichos nanomateriales evitan que el polvo y las manchas se queden adheridos a las superficies de las construcciones.

II. ANTECEDENTES.

2.1 Nanomateriales.

Un nanómetro equivale en escala a la billonésima parte de un metro ($\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). La palabra "nanotecnología" se usa extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala; es decir, medidas extremadamente pequeñas, "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis conduciría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas, dentro de esta tecnología se encuentran los nanomateriales.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm, una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros). La composición del material puede ser cualquiera, si bien las más importantes son silicatos, carburos, nitruros, óxidos, boruros, seleniuros, telurios, sulfuros, haluros, aleaciones metálicas, intermetálicos, metales, polímeros orgánicos y materiales compuestos.

La idea es sencilla, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades a la carta [7-10].

2.2 Óxido de Titanio (TiO_2).

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, en su forma más estable se presenta como óxido. El potencial de TiO_2 como fotocatalizador fue manifiesto por Fujishima y Honda en 1972 [11]. El óxido de titanio es un semiconductor, que tiene tres disposiciones de cristal: anatasa, rutilo y broquita. Las fases cristalinas del TiO_2 se presentan en la figura 1.

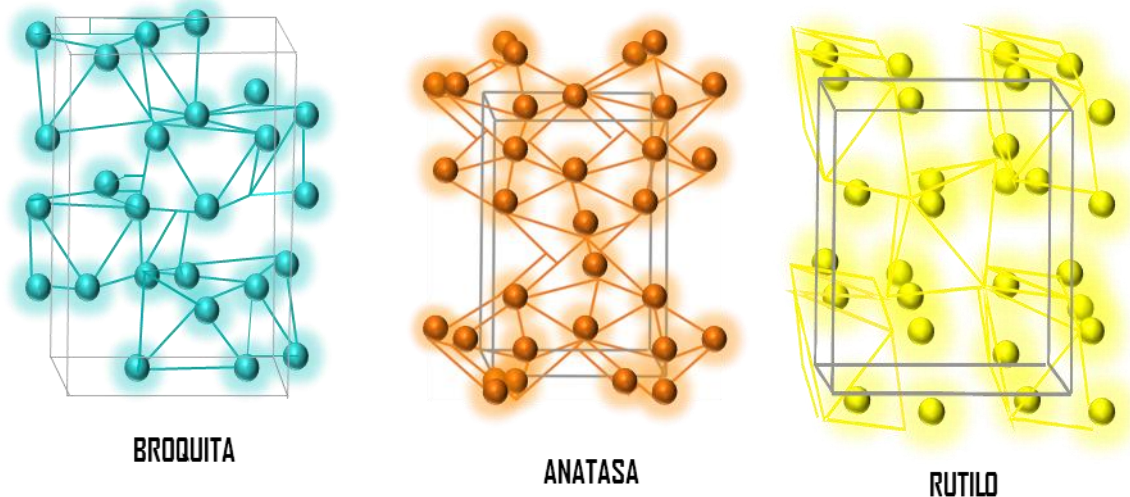
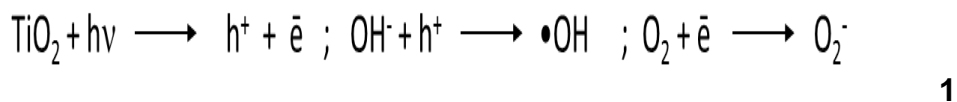
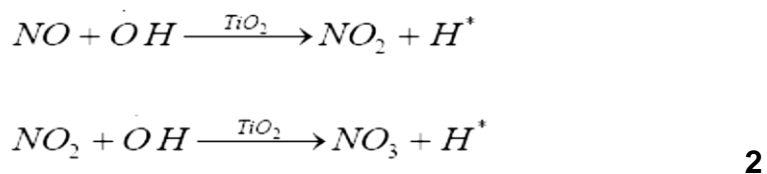


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO₂.

De estas tres fases cristalinas, las investigaciones han demostrados que el dióxido de titanio en forma de anatasa tiene la más alta fotoactividad en la purificación del medio ambiente [12]. El TiO₂ es un semiconductor cuando está expuesto a la radiación de una lámpara ultravioleta (UV), porque origina procesos de oxidación de agujeros (h⁺) y electrones fotogenerados (ē) que producen radicales hidroxilo (•OH) y superóxidos (O₂⁻), como se presenta en la ecuación 1, [13]:



Los radicales hidroxilo y superóxidos han demostrado jugar un papel importante en las reacciones de fotodegradación a través de los procesos de oxidación o de reducción, respectivamente [13]. La oxidación de óxido de nitrógeno por medio de este proceso fotocatalítico se describe en la ecuación 2, [15]:



Los nitratos solubles en agua resultantes son lavados por la lluvia y se afirma que las concentraciones de nitratos solubles en agua producidas como resultado de la oxidación fotocatalítica alcanzan un nivel de 10 veces inferior a la del nivel de la contaminación original [14].

El potencial de TiO_2 como un purificador de aire en las áreas urbanas y metropolitanas, que sufren de una alta concentración de contaminantes del aire, ha sido reconocido en la literatura [15-18]. Por lo tanto, el TiO_2 se produce en forma de polvo, y se incorpora a la mezcla de cemento que se aplica a los pavimentos de hormigón como revestimiento a base de cemento.

2.3 Método de Síntesis Fina (sol-gel).

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura ($t \leq 70^\circ\text{C}$) en comparación con los métodos tradicionales, que en ocasiones puede llegar a 250°C .

El sol-gel es una ruta química de síntesis de materiales (figura 2), que inicia con la obtención de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material en forma de gel (sólido lleno de solvente).

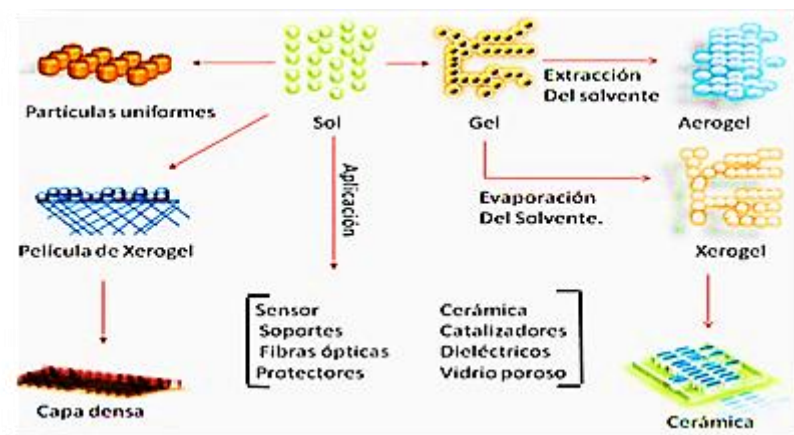


Figura 2. Resumen del proceso sol-gel

El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [6]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 2.

2.4 Coloides.

El coloide es una mezcla homogénea compuesta por una fase continua que contiene a la fase dispersa. La fase dispersa se halla en menor proporción y en

un coloide posee un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño (de 1 a 1000 nm) para que las fuerzas gravitacionales sean depreciables frente a las interacciones moleculares de corto alcance, como las fuerzas de van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es muy pequeña, de modo que se mantiene suspendida por efecto del movimiento Browniano, un desplazamiento molecular aleatorio originado por las colisiones de las partículas con las moléculas de la fase continua.

En la tabla 1 se presentan las combinaciones de fases continua y dispersa, de acuerdo con el estado de agregación de la materia.

Un sol es un coloide formado por un sólido disperso en un líquido. Un gel consiste en un líquido distribuido uniformemente en un medio sólido.

Tabla 1. Posibles combinaciones de fases en los componentes de un coloide.

Fase continua	Fase dispersa		
	Gas	Líquido	Sólido
Gas	Todos los gases son solubles entre sí	Aerosol líquido Niebla	Aerosol sólido Humo
Líquido	Espuma Espuma para afeitar.	Emulsión Leche, mayonesa	Sol Pintura
Sólido	Espuma sólida Piedra pómez	Gel Gelatina	Sol sólido Cristal de rubí

2.5 Precursores.

Los compuestos iniciales o precursores en la técnica de sol-gel consisten en elementos metálicos o semimetálicos rodeados de varios enlaces. Estos compuestos pueden ser inorgánicos ($TiCl_4$) u orgánicos ($Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$). Este último llamado alcóxido es la clase de compuestos ampliamente más usados en la investigación con el sol-gel. La tabla 2 presenta algunos de los radicales alcoxi más comúnmente empleados.

Tabla 2. Radicales alcoxi

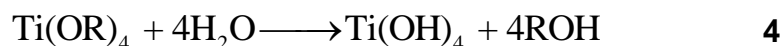
	Alquilo		Alcoxi
Metil	-CH ₃	Metoxi	-OCH ₃
Etil	-CH ₂ CH ₃	Etoxi	-OCH ₂ CH ₃
n-propil	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-propoxi	-O(CH ₂) ₂ CH ₃
Iso-propil	CH ₃ (-C)HCH ₃	Iso-propoxi	CH ₃ (-O)CHCH ₃
n-butil	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	n-butoxi	-O(CH ₂) ₃ CH ₃
Sec-butil	CH ₃ (-C)HCH ₂ CH ₃	Sec-butoxi	CH ₃ (-O)CHCH ₂ CH ₃
Iso-butil	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Iso.butoxi	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
Ter-butil	-C(CH ₃) ₃	Ter-butoxi	-OC(CH ₃) ₃

2.6 Preparación del sol.

El uso de alcóxidos metálicos como precursores se debe a que reaccionan fácilmente con agua por medio de una reacción de hidrólisis, en la que un ion hidroxilo se une al átomo metálico como se muestra en la ecuación 3.



Donde, *R* representa un átomo de H o un radical alquilo. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presentes, la reacción de hidrólisis puede continuar hasta que todos los grupos *R* sean reemplazados por radicales *OH*, como se observa en la ecuación 4.



Posteriormente, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, originando agua o alcohol, como lo muestran las ecuaciones 5 y 6 respectivamente.



Por definición, la reacción de condensación libera una molécula pequeña, como alcohol o agua. Esta reacción puede continuar y formar moléculas cada vez más largas que contienen al metal en un proceso de polimerización.

2.7 Gelación del sol.

Cuando los agregados moleculares producto de la condensación alcanzan una escala macroscópica, se dice que la sustancia es un gel. Las moléculas formadas en el gel pueden estar unidas mediante enlaces covalentes (gel polimérico), enroscamiento de moléculas (gelatinosos) o fuerzas de van der Waals (gel de partículas).

Las condiciones de reacción que limitan la formación de agregados moleculares, permiten la obtención de un gel de partículas y controlando el crecimiento de las mismas es posible producirlas en escala nanométrica.

La formación de enlaces no se detiene con la aparición del gel. Existe un sol dentro de la red de polímeros o partículas, y el sólido disperso en este sol continúa agregándose a la red del gel, cambiando sus propiedades. Algunos geles presentan una contracción espontánea denominada sinéresis, provocada por la atracción de partículas y dando lugar a la expulsión de líquido.

2.8 Remoción del disolvente.

El secado mediante evaporación bajo condiciones normales provoca un aumento en la presión capilar y la contracción de la red del gel, resultando en un xerogel, que posee la mitad del volumen del gel húmedo original.

Si el gel húmedo es secado en una autoclave a condiciones supercríticas, no existe interfaz líquido vapor, por lo que no existe presión capilar y se presenta muy poca contracción de la red (secado supercrítico). El producto se denomina aerogel, el cual posee un volumen similar al gel original y está compuesto principalmente por aire con fracciones de sólido tan bajas como 1%.

La mayoría de los geles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan mediante tratamiento térmico, como es el caso del TiO_2 . Cuando el objetivo es producir materiales libres de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente elevada para lograr el sinterizado, proceso definido en el colapso de moléculas impulsado por energía superficial.

2.9 Estado del arte.

Los sectores de actividad más relevantes en nanomateriales incluyen materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanofibras, fullerenos, nanotubos de Carbono, nanohilos, dendrímeros, electrónica molecular, puntos cuánticos y láminas delgadas. La actividad en cada uno de ellos está fuertemente condicionada por la demanda de cada sector socio-económico mencionado anteriormente.

Como ejemplo tenemos a los desarrollos fotocatalíticos, fundamentalmente basados en el óxido de titanio, están teniendo notable impacto en sectores tan diversos como el de la industria cosmética, medio ambiente y cerámica. La incorporación de nanomateriales funcionales a las fibras textiles está dando lugar a una nueva generación de fibras funcionales con capacidad de responder a estímulos exteriores con nuevas propiedades.

La importancia de los nanomateriales no sólo está en su tamaño, situado entre la escala macroscópica y la escala atómica, que bien da lugar a propiedades nuevas y mejora otras ya existentes. Estos materiales tienen además la potencialidad de ser disruptivos, pudiendo dar lugar a tecnologías que sustituyan otras ya existentes con costes muy inferiores, tanto de materias primas como de producción [19- 24].

El desarrollo de materiales de construcción con nanopartículas fotocatalíticas presenta ciertas dificultades como la falta de información que se tiene sobre las variables a controlar tales como el porcentaje de adición de las nanopartículas en el cemento, el porcentaje óptimo de las fases cristalográficas (anatasa y rutilo) presentes en el dióxido de titanio, el efecto del tiempo de curado en las reacciones fotocatalíticas, la forma de dispersión de las nanopartículas en el sustrato y los medios adecuados para caracterizar las propiedades fotocatalíticas. Debido a estos problemas se plantea el presente trabajo de investigación en donde se propone dar respuesta, al menos dentro de las condiciones experimentales planteadas, a estas incógnitas mediante el estudio de las propiedades fotocatalíticas de pastas de cemento adicionadas con nanopartículas de dióxido de titanio dopados con iones de vanadio (III).

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La contaminación del aire y el agua es un gran problema que las sociedades modernas enfrentan. Sobre una base diaria, las actividades civiles, industriales y militares generan una enorme cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre estos últimos se sabe que el bióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), provenientes de los combustibles, los vehículos y las industrias, son dos de los más grandes contaminantes del aire, tienen un tiempo de permanencia que puede ser de horas o días, e inevitablemente terminan en nuestra atmósfera, teniendo un efecto perjudicial sobre la salud humana en las vías respiratorias y degradando los materiales.

IV. JUSTIFICACIÓN.

La obra de Fujishima y Honda a principios de los años setenta sobre las propiedades fotocatalíticas de dióxido de titanio [7], TiO_2 , abrió un nuevo y amplio campo de investigación, una de las vertientes es el uso de los materiales de construcción para que las estructuras puedan realizar un proceso de limpieza y fotocátalisis, estos materiales cuentan con dos ventajas:

- I. Un efecto de autolimpieza debido a las reacciones redox promovidas por la luz solar (o en general por la luz UV) en la superficie del fotocatalizador [8].
- II. La hidrofiliidad foto-inducida en la superficie del catalizador, lo que mejora el efecto de autolimpieza [9, 10] (compuestos inorgánicos causantes de suciedad y manchas en superficies puede ser fácilmente eliminadas causadas por la lluvia empapando entre la sustancia adsorbida y el TiO_2 superficie).

Las principales razones por las TiO_2 es, hasta ahora, el fotocatalizador más utilizado para tales aplicaciones son:

- a) El color blanco brillante, muy adecuado para concreto de cemento blanco.
- b) El TiO_2 es muy barato en comparación con otros semiconductores utilizados como fotocatalizadores.
- c) El TiO_2 es extremadamente estable, no se somete a la corrosión fotoanódica (al igual que otras semiconductores utilizados en la fotocátalisis, por ejemplo: CdS_4) y no reacciona con fases cementicias.

Por tales razones, en el Laboratorio de Química General de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, se sintetizan nanocatalizadores de óxido de titanio dopados con iones de vanadio (III) por el método sol-gel. Cabe hacer notar que este trabajo solo se limita a la síntesis y caracterización de estos nanocatalizadores y en futuros trabajos de investigación se realizará una mezcla física del cemento portland y los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550, así como el estudio de las propiedades fotocatalíticas que presenten dichos nanocatalizadores en la degradación de los gases atmosféricos altamente contaminantes como los del bióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno.

V. HIPOTESIS.

Los iones de vanadio (III) en los nanocatalizadores de V^{3+}/TiO_2 -3-550 están presentes en la malla del TiO_2 .

VI. OBJETIVOS.

6.1 Objetivo General.

Caracterizar los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550, V^{3+}/TiO_2 -3-70 y V^{3+}/TiO_2 -3-550, por técnicas espectroscópicas de UV-VIS, IR, SEM y DRX.

6.2 Objetivos Particulares.

1. Sintetizar nanocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 dopados con iones V^{3+} al 3% en peso la técnica de sol-gel.
2. Estabilizar la fase anatasa del TiO_2 a $550^\circ C$.
3. Identificar los modos de vibración que presentan los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550, V^{3+}/TiO_2 -3-70 y V^{3+}/TiO_2 -3-550.
4. Determinar el valor de la energía de banda prohibida que presentan los nanocatalizadores obtenidos por espectroscopia UV-VIS.
5. Determinar la textura de los nanocatalizadores obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y microscopia electrónica de Barrido (SEM).

VII. PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Actividades.

Se pretende sintetizar nanomateriales de TiO_2 , cuya fase cristalina sea anatasa. Porque de acuerdo a los estudios y aplicaciones del TiO_2 en procesos ambientales reportados en la bibliografía, la fase cristalina anatasa es la más activa para la fotodegradación catalítica de solventes y sustancias químicas altamente contaminantes.

7.2 Sustancias Químicas.

Los reactivos utilizados para desarrollar el trabajo de síntesis de los nanocatalizadores son:

- a) Isopropóxido de titanio (IV), 97% $[(Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4]$, Sigma-Aldrich].
- b) Metanol anhidro, 99.8% (CH_3OH , Sigma-Aldrich).
- c) Polivinilpirrolidona de $M = 29\ 000$ g/mol (PVPD-29000, Sigma-Aldrich).
- d) Tricloruro de Vanadio VCl_3 , 85% (VCl_3 , Sigma-Aldrich).
- e) Agua destilada.

7.3 Material de laboratorio.

El material de vidrio utilizado en el proceso de síntesis de los nanocatalizadores es: matraz de bola de tres vías (reactor de tres vías), vidrio de reloj, vasos de precipitado de diferente capacidad volumétrica (50 mL y 250 mL), termómetro y magneto de agitación, entre otros. El material de vidrio es de la marca Pyrex.

7.4 Equipo de Laboratorio.

Los equipos comunes de laboratorio que se utilizan para la obtención de los nanocatalizadores de TiO_2 (70°C y 550°C) son: rotavapor (marca D402-2, ESEVE); Parrilla con manta de calentamiento integrada y agitación (ESEVE); estufa (marca Riossa H-33) y Horno (marca MF-1000, ESEVE).

7.5 Síntesis de nanocatalizadores.

Se realizan dos síntesis de nanocatalizadores por separado: el de referencia (TiO_2 -70) y el de óxido de titanio dopado con iones de vanadio (III) al 3% en peso, a partir de la sal del tricloruro de vanadio (III) (85% Sigma-Aldrich). Los nanocatalizadores se sintetizaron en las mismas condiciones y en forma separada, manteniendo constante la temperatura, volumen de agua desionizada, alcohol Isopropóxido de titanio IV y la agitación. Se usó un sistema de reflujo a 70°C con una parrilla de calentamiento con agitación integrada, como se muestra en la figura 3.

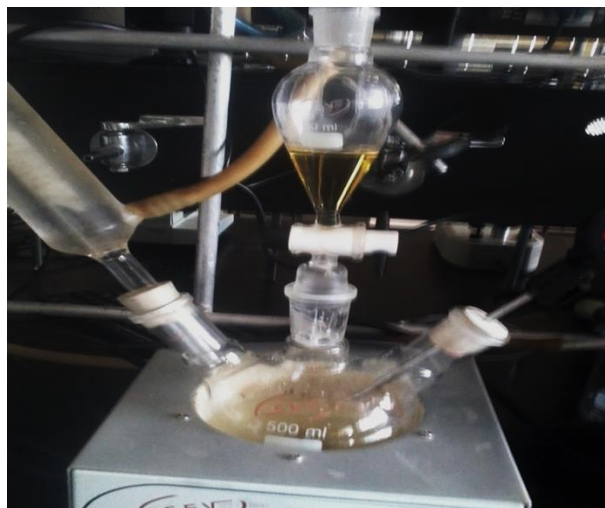


Figura 3. Esquema del equipo para la síntesis de los nanocatalizadores.

7.6 Nanocatalizador de TiO_2 .

El proceso de síntesis del nanocatalizador de TiO_2 se realiza mediante la adición por goteo (2 gotas por minuto en 3 horas) de 19.0 mL de isopropóxido de titanio, como precursor de TiO_2 en un sistema de reflujo a 70°C . A una solución homogénea, previamente elaborada contenida en un reactor de vidrio de tres vías que contiene 150.0 mL de metanol anhidro, 5.0 mL de agua destilada, 1.0 g de polivinilpirrolidona (como tensoactivo), se agita y se eleva la temperatura de ambiente a 70°C , en este punto se gotea el alcóxido de titanio.

Posteriormente, al reactor de tres vías que contiene el nanocatalizador en forma de gel hidratado de TiO_2 se introduce en un recipiente que contiene agua fría ($t = 3^\circ\text{C}$) por media hora, con la finalidad de controlar el crecimiento de partícula. Por último, se elimina el solvente (agua y alcohol) por extracción del solvente con vacío, en un rotavapor marca D402-2 de ESEVE Prendo. El nanocatalizador obtenido se etiqueta como TiO_2 -70. Figura 4.



Figura 4. Extracción del solvente del nanocatalizador.

7.7 Nanocatalizador de V^{3+}/TiO_2 -3-70.

El proceso de síntesis de los nanocatalizadores de V^{3+}/TiO_2 -3-70, se procedió de una forma similar de acuerdo al punto 7.6 (Nanocatalizador de TiO_2). A la solución homogénea se le agregan 0.4636 g de VCl_3 que equivale al 3% en peso. Posteriormente se siguieron los mismos pasos de síntesis del material mencionado en el punto 7.6. El nanocatalizador se etiqueta como V^{3+}/TiO_2 -3-70. Figura 5.



Figura 5. Obtención del nanocatalizador de V^{3+}/TiO_2 -3-70

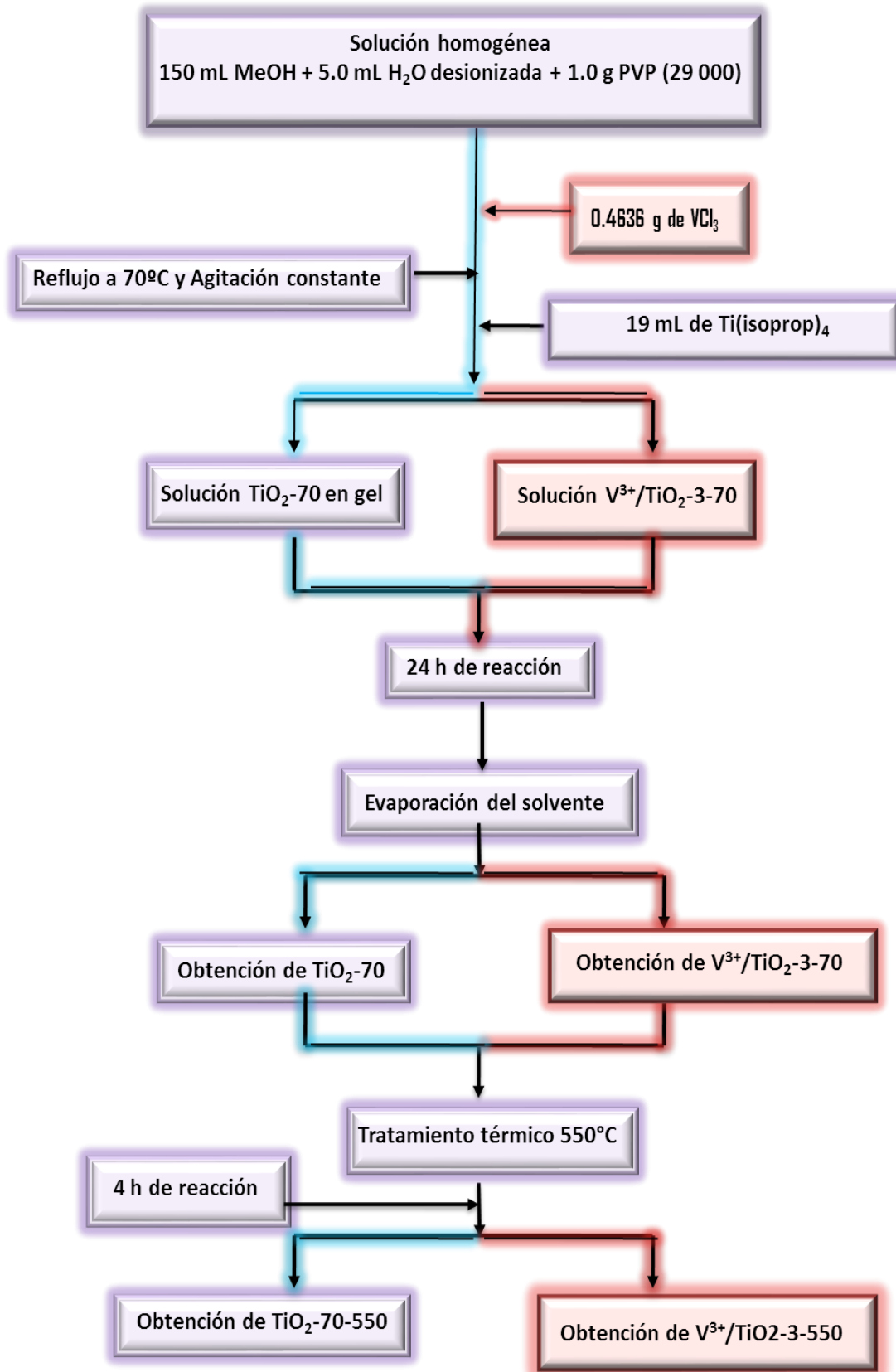
7.8 Tratamiento térmico a 550°C.

El tratamiento térmico a 550°C de los nanocatalizadores de TiO_2 y V^{3+}/TiO_2 -3-70 se realizó en un horno marca MF-1500 de ESEVE Prendo, con una velocidad de 1° por minuto, desde temperatura ambiente hasta 550°C, se deja durante 4 horas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Los nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C se etiquetan como TiO_2 -550 y V^{3+}/TiO_2 -3-550. Figura 6.



Figura 6. Tratamiento térmico de los nanocatalizadores.

El diagrama 1, representa la síntesis y tratamiento térmico de los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.



Esquema 1. Diagrama de flujo de la síntesis de los nanocatalizadores.

VIII. Técnicas de Caracterización.

8.1 Espectroscopia infrarroja (IR).

La caracterización de los nanomateriales obtenidos, se realizó con ayuda de un espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, VERTEX 70, Bruker. Los espectros de infrarrojo nos proporcionan información de los grupos funcionales presentes en los nanoreservorios sintetizados. Figura 7.



Figura 7. Espectrofotómetro FTR.

8.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

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. La técnica se basa en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo desde un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 400 nm (región ultravioleta) y de 400 nm a 800 nm (región visible). La espectroscopia UV-VIS, estudia las transiciones electrónicas que se presentan en los materiales estudiados y las propiedades ópticas de los mismos. Figura 8.



Figura 8. Espectrofotómetro UV-VIS

8.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Esta técnica se utiliza para determinar la textura que presentan los nanomateriales sintetizados y también nos da la información del tamaño promedio de partícula de los mismos. Figura 9.

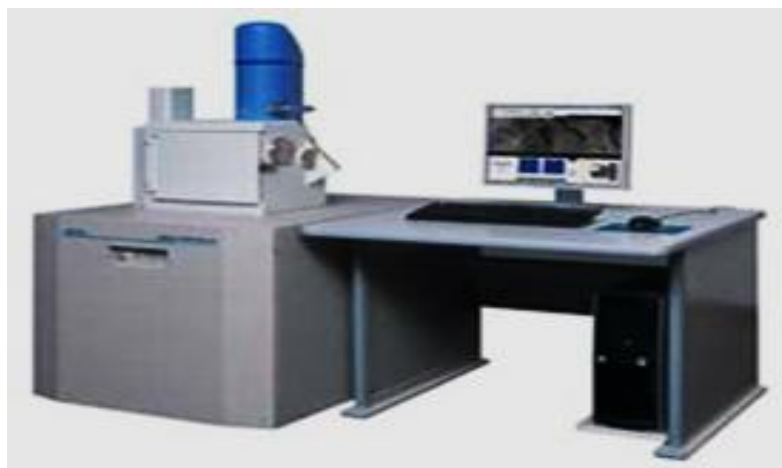


Figura 9. Equipo de SEM

8.4 Difracción de Rayos X (DRX).

La determinación de las fases cristalinas de los nanocatalizadores obtenidos se realiza mediante un Difractómetro de Rayos X (DRX) 08-DISCOVER, BRUKER, con una intensidad de corriente de 40 mA y una tensión de 40 Kv, empleando radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ de longitud de onda de 1.54 Å. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaqueta en polvo en un contenedor de polímero. La intensidad fue determinada escaneando por pasos en el intervalo de 2θ entre 5° a 90° con

un tamaño de paso de 0.005° y un tiempo de incidencia de 1 segundo. Figura 10.



Figura 10. Equipo de Difracción de Rayos X.

IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

9.1 Espectroscopia IR.

Los espectros de IR de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -550 se muestran en la figura 11.

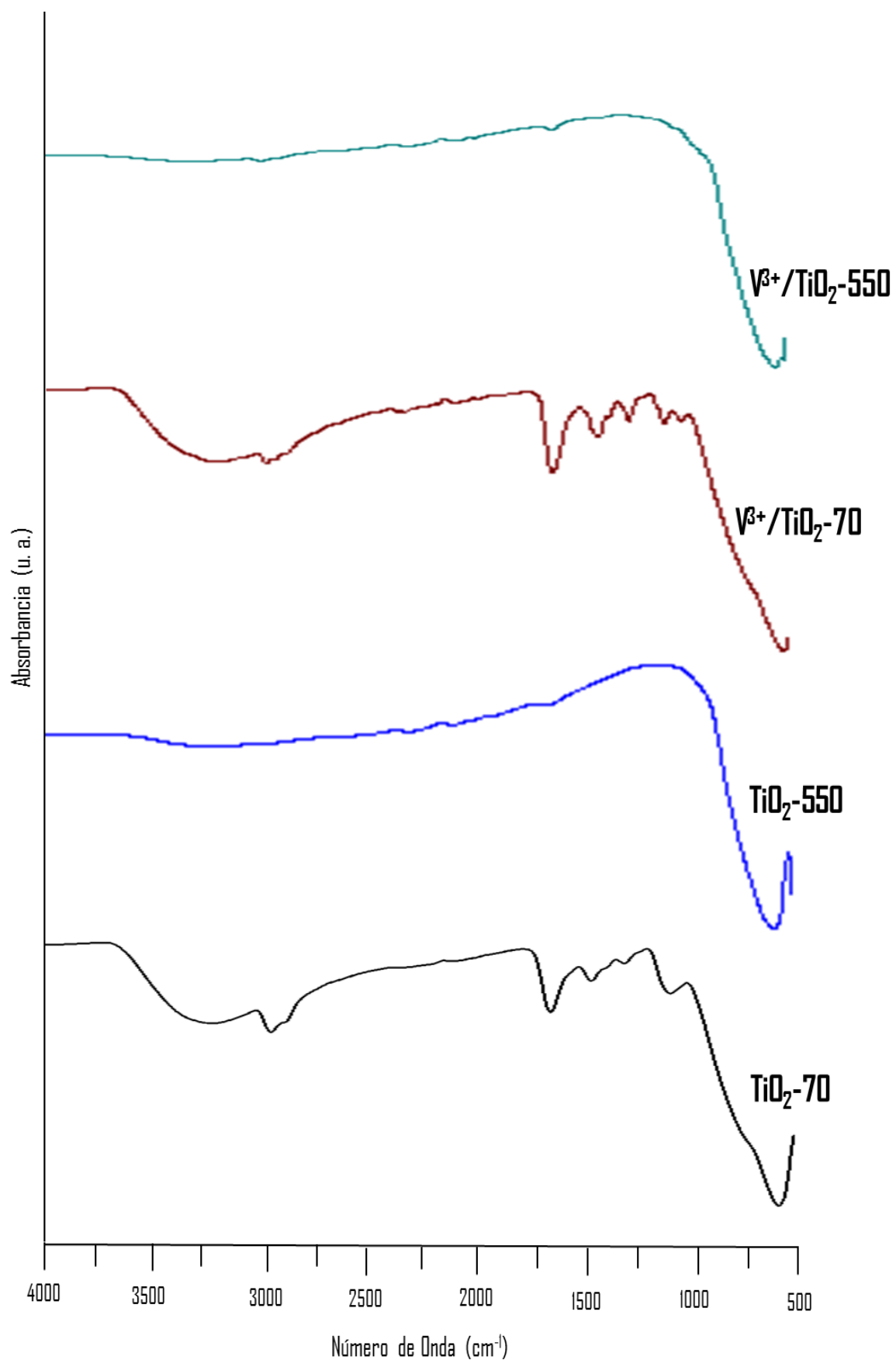


Figura 12. Espectros de IR de los nanocatalizadores de TiO₂-70, TiO₂-550, V³⁺/TiO₂-70 y V³⁺/TiO₂-550.

Los espectros de infrarrojo de los nanocatalizadores de TiO_2 -70 y TiO_2 -550 se muestran en la figura 12.

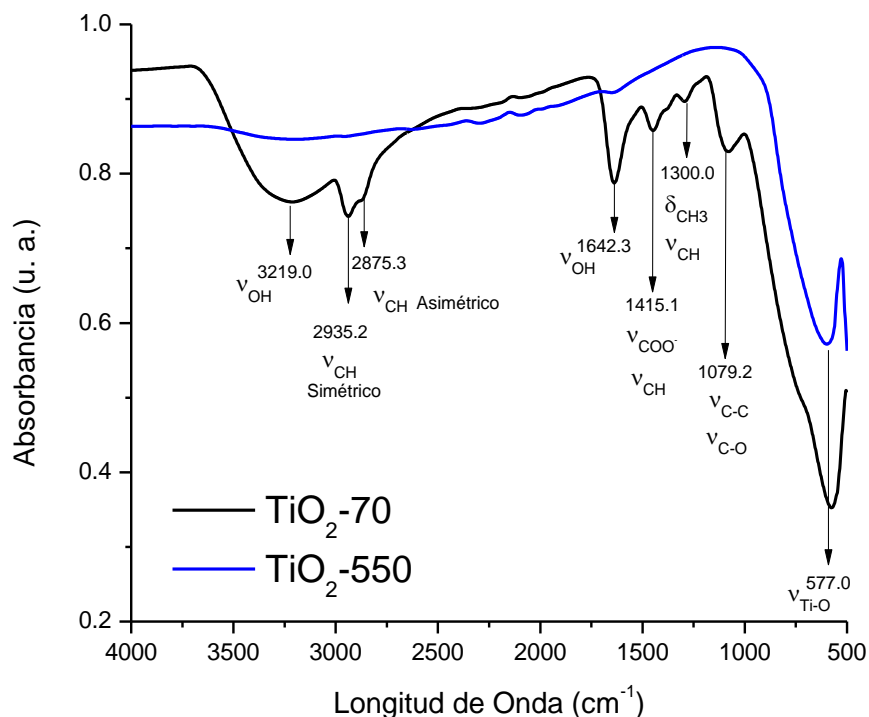


Figura 12. Espectros de FTIR de los nanocatalizadores de TiO_2 -70 y TiO_2 -550.

El espectro de FTIR del nanocatalizador de TiO_2 -70 (curva negra), presenta una banda de absorción en $3\,219.0\text{ cm}^{-1}$, 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 alcohol (R-OH), [25, 26].

Las bandas de absorción ubicadas en $2\,935.2\text{ cm}^{-1}$ y $2\,875.3\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos y metilenos simétricos y asimétricos respectivamente. En $1\,642.3\text{ cm}^{-1}$, se presenta el modo de vibración de tipo flexión (ν_{OH}), de los grupos hidroxilos del solvente y el modo de deformación δ_{HOH} del agua coordinada [27].

El modo de vibración ubicado en $1\,415.1\text{ cm}^{-1}$ y la banda de absorción en $1\,300.0\text{ cm}^{-1}$, corresponde a las vibraciones de tipo flexión: simétricas ν_{COO^-} , $\nu_{\text{C-H}}$ y deformación tipo tijera δ_{CH_3} [28]. La banda de vibración localizada en $1\,079.2\text{ cm}^{-1}$, corresponde a los modos de vibración tipo alargamiento de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$) y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), las cuales se deben a especies metoxi puente [29, 30].

En la región de baja energía del espectro infrarrojo, la banda de absorción ubicada en 577.0, se presenta el modo vibración de tipo flexión ($\nu_{\text{Ti-O}}$) de las especies Ti-O [31].

Cuando se incrementa la temperatura de 70°C a 550°C para el nanocatalizador de TiO_2 -70, el espectro de IR (figura 11, curva azul), muestra un pico de absorción muy tenue en $1\,640.9\text{ cm}^{-1}$, (ν_{OH} , flexión) y 591.7 cm^{-1} ($\nu_{\text{Me-O}}$). Dichas bandas se desplazan ligeramente hacia la región de mayor energía. Donde Me es metal.

Los espectros de infrarrojo de los nanocatalizadores de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -550 se muestran en la figura 13.

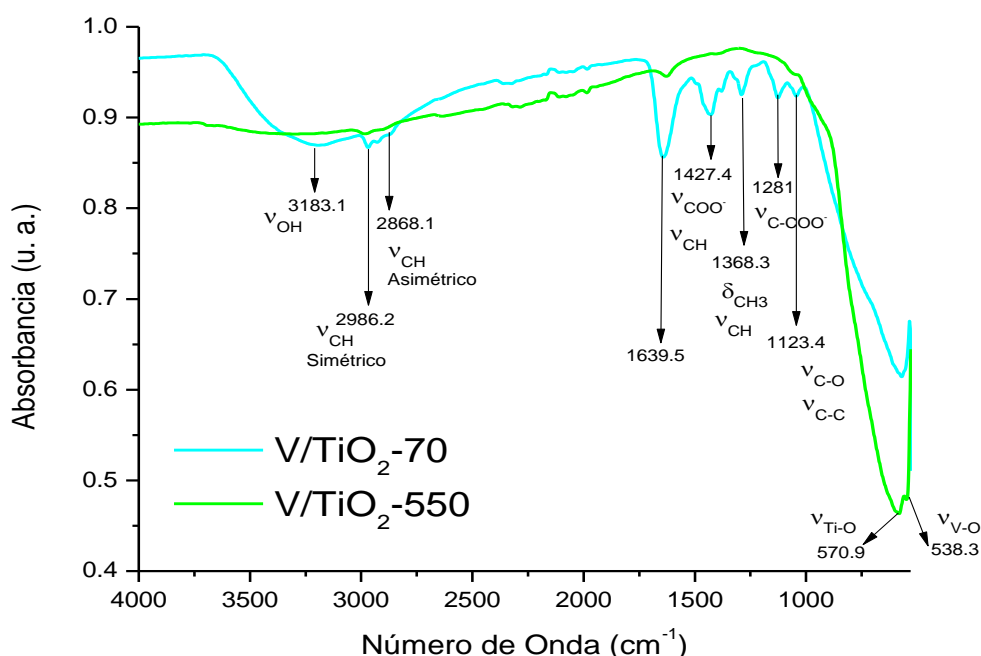


Figura 13. Espectros de IR de los nanocatalizadores de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -550.

El espectro de IR del nanocatalizador de TiO_2 -70 dopado con iones V^{3+} (curva azul claro), muestra una banda de absorción en $3\,183.1\text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde 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-O-H) y del alcohol (R-OH).

En 2986.2 cm^{-1} , 2868.1 cm^{-1} se ubican los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos y metilenos simétricos y asimétricos respectivamente.

El modo de vibración ubicado en 1427.4 cm^{-1} y la banda de absorción en 1368.3 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de tipo flexión: simétricas ν_{COO^-} , $\nu_{\text{C-H}}$ y deformación tipo tijera δ_{CH_3} ⁷⁰.

En 1281 cm^{-1} se ubica el modo de vibración $\nu_{\text{C-CO-O}^-}$ de los acetatos. Las bandas de absorción localizadas en 1123.4 cm^{-1} son asignadas al modo de vibración $\nu_{\text{C-CO-O}^-}$ derivado de un alcohol secundario y primario respectivamente. En 570.9 cm^{-1} , se ubica la banda de absorción correspondiente al modo de vibración $\nu_{\text{Me-O}}$, es asignada a la interacción metal-oxígeno, Ti-O y V-O.

Cuando se incrementa la temperatura de 70°C a 550°C para el nanocatalizador de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-70}$, el espectro de IR (figura 12, curva verde), muestra un pico de absorción muy tenue en 2985.4 cm^{-1} , correspondiente a los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos y metilenos y en 1625.2 cm^{-1} identificado como el modo de vibración $\nu_{\text{O-H}}$, tipo flexión.

En la región de mayor energía, se presentan dos pequeñas bandas de absorción, ubicadas en 570.9 cm^{-1} y 538.3 cm^{-1} , correspondientes al modo de vibración $\nu_{\text{Me-O}}$, del Ti-O y V-O, respectivamente.

9.2. Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 14, se presentan los Difractogramas de DRX de los nanocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-70}$, $\text{TiO}_2\text{-550}$, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$ y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$.

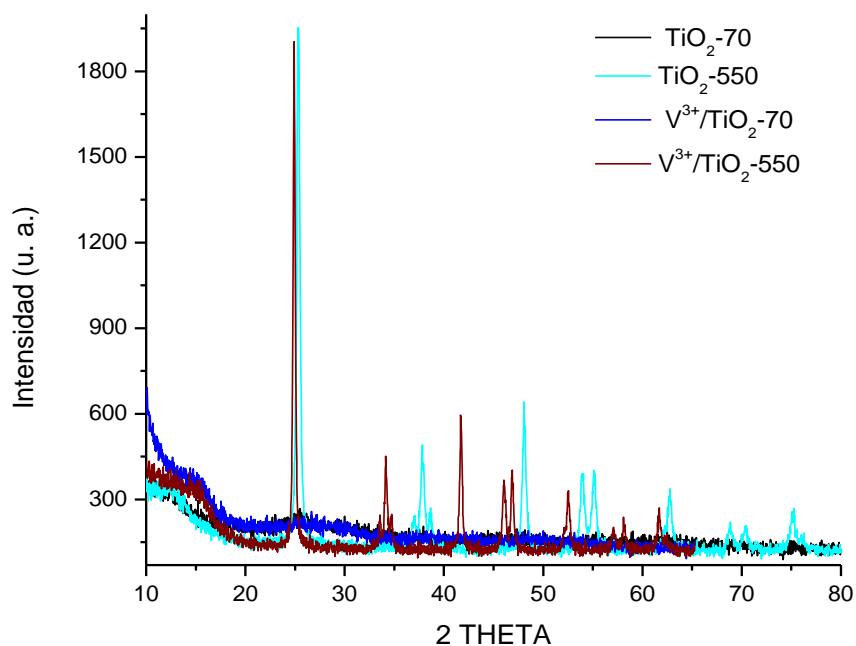


Figura 14. Difractogramas de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.

El difractograma del TiO_2 -70 establece que el nanocatalizador presenta una textura amorfa, mientras que el difractograma del nanocatalizador de TiO_2 tratado térmicamente a 550°C establece una textura cristalina, cuya fase cristalográfica corresponde a la fase anatasa, ubicada de acuerdo a los factores atómicos de dispersión para los átomos neutros de “International Tables for X-Ray Crystallography” [32]. Figura 15.

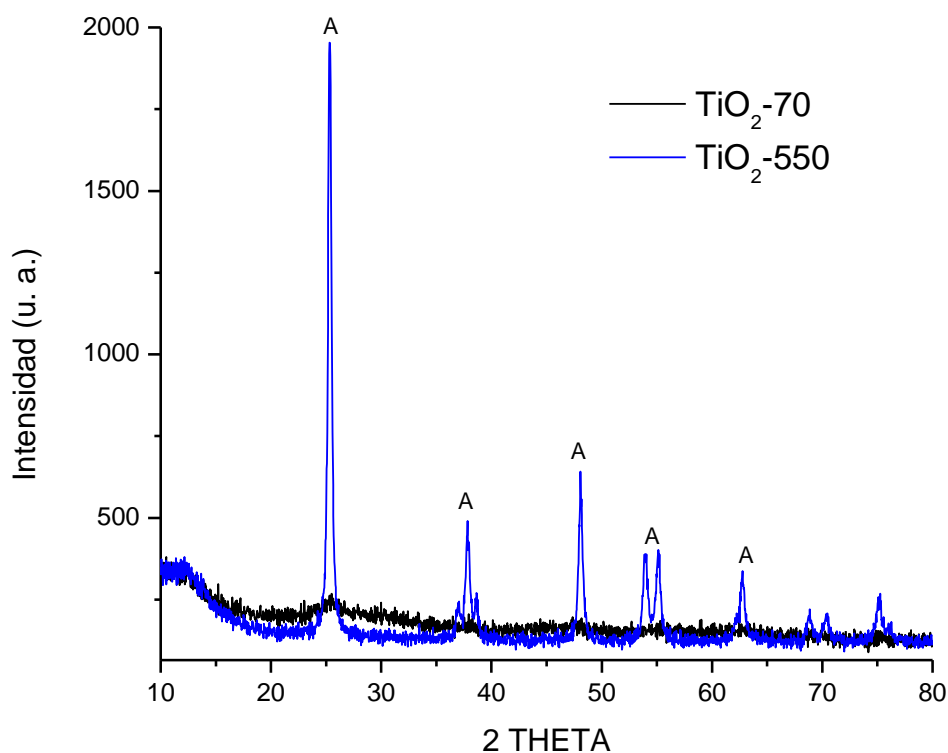


Figura 15. Difractogramas de los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550.

En la figura 16, se muestran Difractogramas de los nanocatalizadores $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.

Se observa que el nanocatalizador de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 es amorfo, mientras que el nanocatalizador de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 es cristalino, cuya fase cristalográfica es anatasa.

Los difractogramas del nanocatalizador de TiO_2 -70 y del nanocatalizador $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, coinciden, ambos son amorfos.

De las gráficas 15 y 16, así como de la gráfica 14, se establece que los difractogramas de los nanocatalizadores TiO_2 -550 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 son cristalinos cuya fase es anatasa.

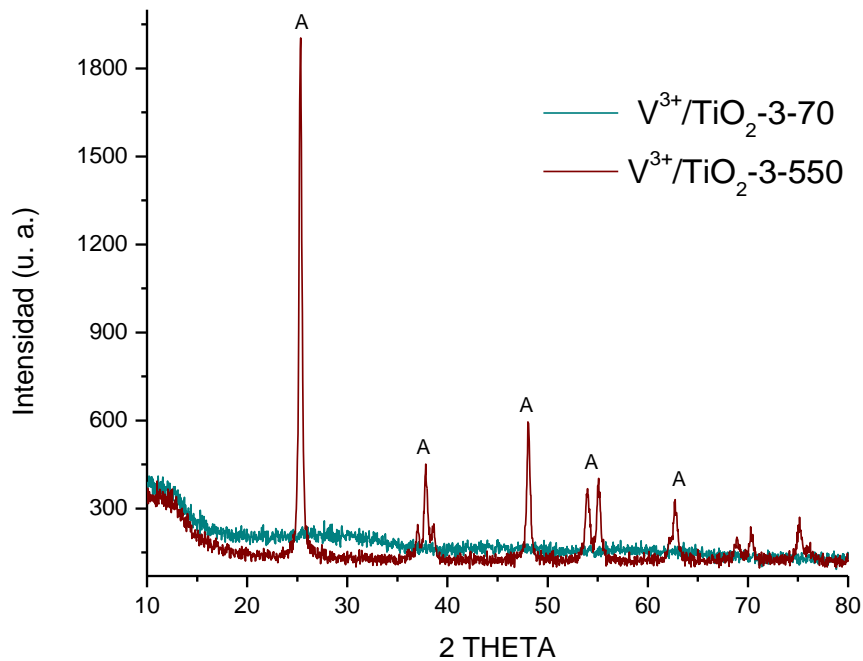


Figura 16. Difractogramas de los nanocatalizadores de V^{3+}/TiO_2 -3-70, V^{3+}/TiO_2 -3-550.

De acuerdo a la bibliografía, la evolución de las fases cristalinas del TiO_2 , en función de la temperatura se muestra en el esquema 1.

**Broquita ($25^{\circ}C - 30^{\circ}C < t < 400^{\circ}C$), Anatasa ($400^{\circ}C < t < 600^{\circ}C$),
Rutilo ($600^{\circ}C < t < 950^{\circ}C$)**

Esquema 1. Evolución de las fases cristalinas del TiO_2 de acuerdo a la temperatura.

9.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia Difusa).

La figura número 17, muestra los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores de TiO_2 -70, TiO_2 -550, V^{3+}/TiO_2 -3-70 y V^{3+}/TiO_2 -3-550.

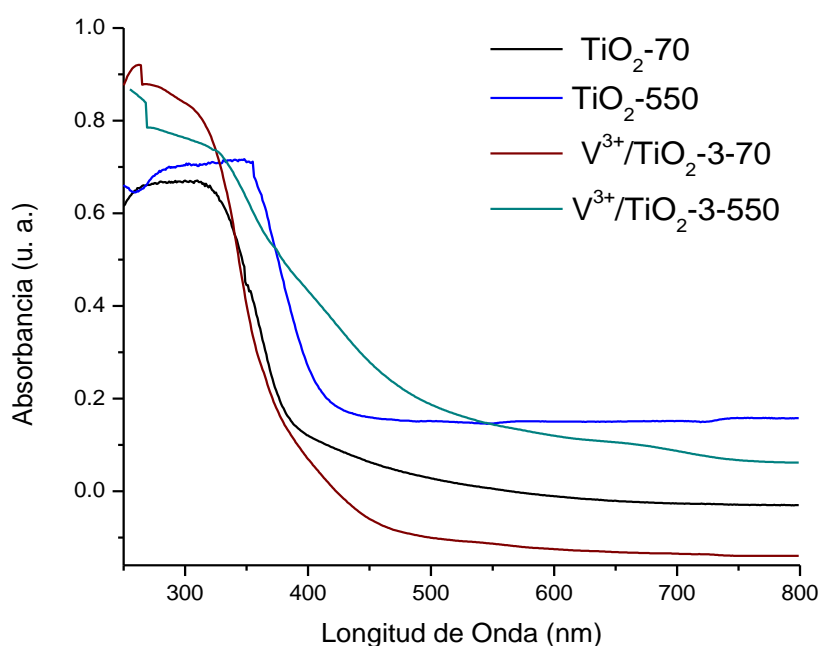


Figura 17. Espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO₂-70, TiO₂-550, V³⁺/TiO₂-3-70 y V³⁺/TiO₂-3-550.

Los resultados de la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible de los nanocatalizadores de TiO₂-70, TiO₂-550, V³⁺/TiO₂-3-70 y V³⁺/TiO₂-3-550, se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores TiO₂-70, TiO₂-550, V³⁺/TiO₂-3-70 y V³⁺/TiO₂-3-550.

Nanocatalizador	λ (nm)	E_g (eV)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	Región Espectral
TiO ₂ -70	402.0	3.1	7.5	UV-VIS
TiO ₂ -550	415.2	2.9	7.2	VIS (morado)
V ³⁺ /TiO ₂ -3-70	472.6	2.6	6.3	VIS (azul)
V ³⁺ /TiO ₂ -3-550	524.2	2.4	5.7	VIS (azul.verde)

Los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores de TiO₂-70 y TiO₂-550 se muestran en la figura 18. Con el tratamiento térmico de 550°C, el espectro de UV-VIS del nanocatalizador de TiO₂, se desplaza hacia longitudes mayores o a la región de baja energía del espectro; es decir al espectro visible, como lo demuestra los resultados de la energía de banda prohibida de la tabla 3.

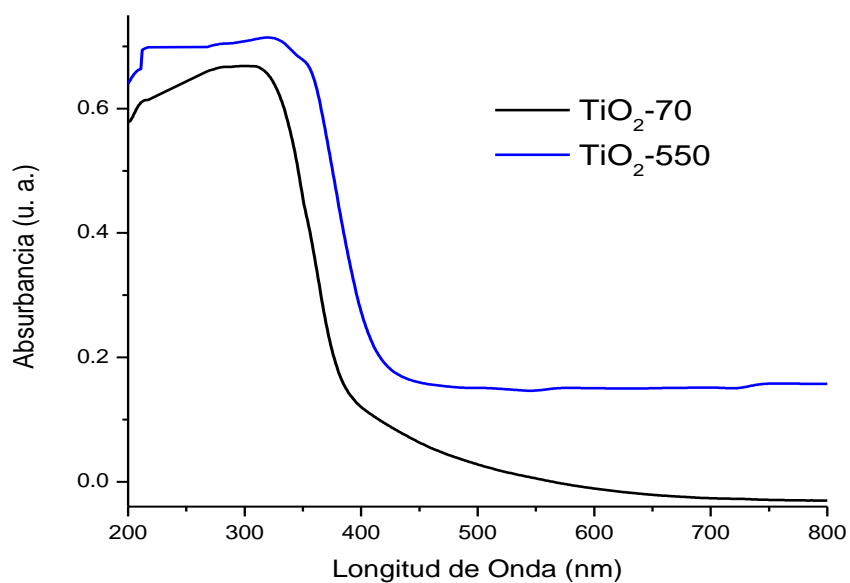


Figura 18. Espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO₂-70, TiO₂-550.

El nanocatalizador de TiO₂-550, presenta un valor de energía prohibida (E_g) de 2.9 eV, menor que el valor de E_g del nanocatalizador de TiO₂-70, cuyo valor es de 3.1 eV. Los valores de la E_g para ambos nanocatalizadores (TiO₂-70 y TiO₂-550), corresponden a la fase cristalina anatasa de acuerdo a Jinkai Zhou et. al. [33]. Este comportamiento es característico de semiconductores de banda directa.

Los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores de V³⁺/TiO₂-3-70 y V³⁺/TiO₂-3-550, se presentan en la figura 19.

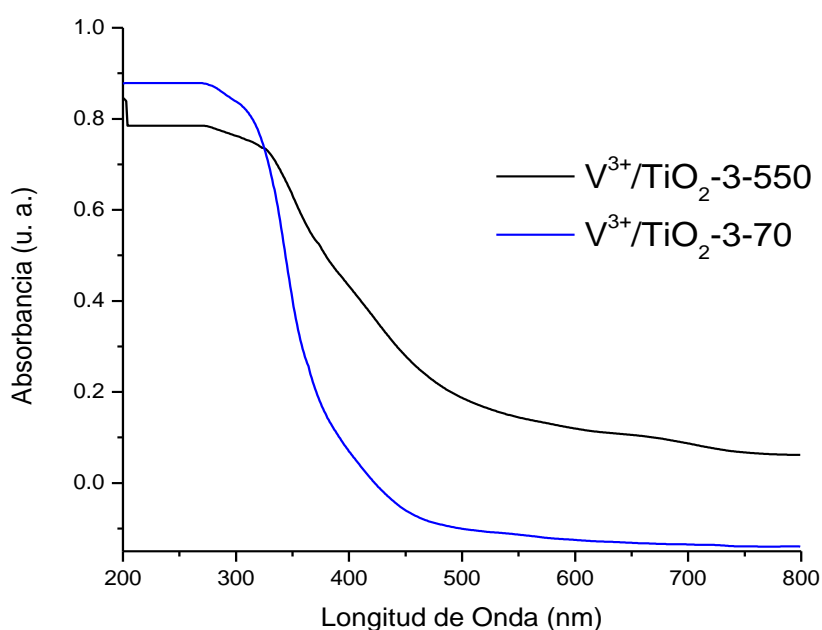


Figura 19. Espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores V^{3+}/TiO_2 -3-70 y V^{3+}/TiO_2 -3-550.

Los nanocatalizadores de TiO_2 dopados con las impurezas de iones de vanadio presentan un desplazamiento hacia la región de menor energía del espectro electromagnético; es decir, a la región visible del espectro, como lo demuestra la figura 19. De acuerdo a la tabla 3, el nanocatalizador de V^{3+}/TiO_2 -3-70 presenta un valor de E_g de 2.6 eV, cuya longitud de onda se encuentra entre los 472.6 nm, este comportamiento es característico de los semiconductores de banda directa y cuyo valor corresponde a la fase amorfa del TiO_2 . Mientras que los nanocatalizadores de V^{3+}/TiO_2 -3-550 presentan un valor de $E_g = 3.4$ eV, cuyo valor corresponde a la fase cristalográfica anatasa, como se observa en el difractograma de los nanocatalizadores presentado en la figura 16. Esto puede deberse al tratamiento térmico y a la sinterización del material.

Las propiedades electrónicas de los nanomateriales respecto al valor de la energía de banda prohibida se pueden explicar de la siguiente forma: La excitación con radiación UV por parte de los nanocatalizadores, desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando [34], corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico π , al estado final de π de antienlace (π^*) [35, 36]. 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.

La excitación de los nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C (TiO_2 -550 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550) se presenta en la región del espectro visible. El nanocatalizador sin dopar (TiO_2 -70), presenta una excitación en la región limítrofe del ultravioleta-visible.

9.5 Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Las figuras 20, 21, 22, 23 se presentan las micrografías de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 respectivamente.

En la figura 20, se presenta la micrografía del nanocatalizador de TiO_2 -70, en donde se puede observar una textura de aglomerados de partículas amorfas. El tamaño promedio del aglomerado es de 125 nm, sin embargo las partículas que forman el aglomerado tienen un tamaño promedio de 10 nm.

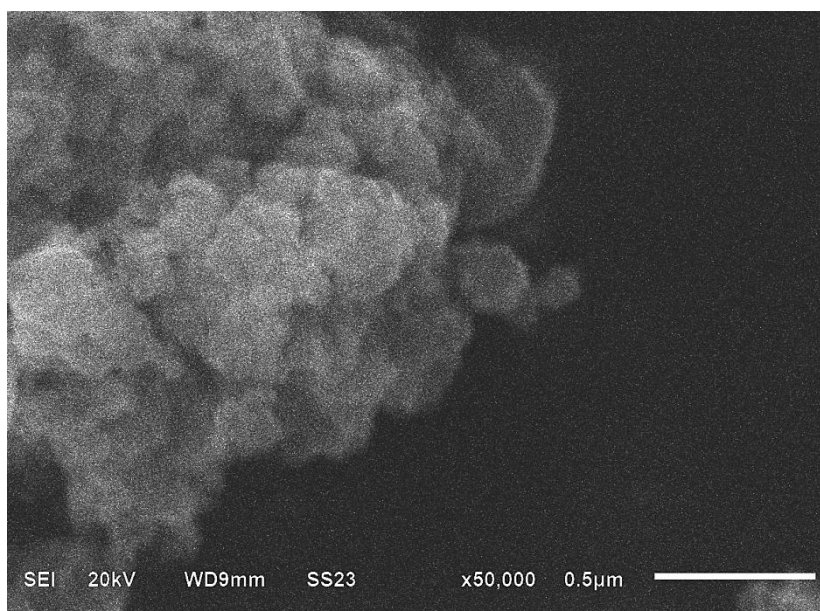


Figura 20. Micrografía del nanocatalizador de TiO_2 -70

Con el tratamiento térmico a 550°C el nanocatalizador TiO_2 -550 presenta una textura de partículas semiesféricas, con tamaño promedio del aglomerado de 180 nm. Sin embargo, la figura 21 muestra partículas de forma uniforme en los aglomerados, cuyo tamaño promedio de partícula oscila en los 12 nm

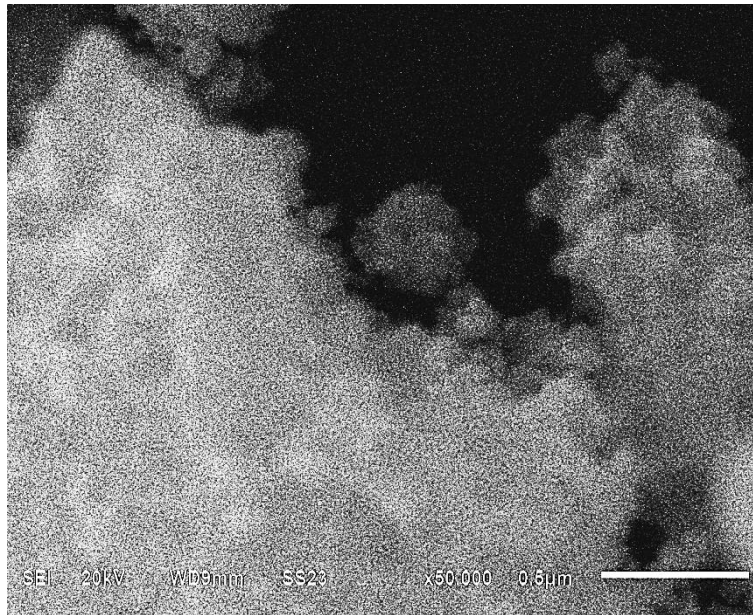


Figura 21. Micrografía del nanocatalizador TiO₂-550

Al dopar el nanocatalizador de TiO₂-70 con iones vanadio (III), el nanocatalizador de V³⁺/TiO₂-3-70 presenta una textura de partículas aglomeradas. El tamaño promedio del aglomerado es de 100 nm y las partículas que forman el aglomerado presentan un tamaño promedio de partícula de 13 nm, como se muestra en la figura 22.

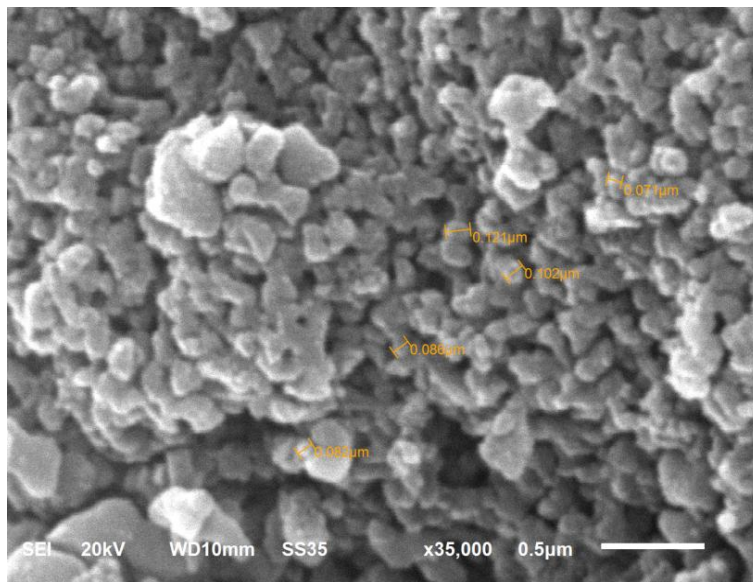


Figura 22. Micrografía del nanocatalizador V³⁺/TiO₂-3-70.

Al dopar el nanocatalizador de TiO₂-550 con iones vanadio (III), el nanocatalizador de V³⁺/TiO₂-3-550 presenta una textura de partículas aglomeradas. El tamaño promedio del aglomerado es de 90 nm y las partículas que forman el aglomerado presentan un tamaño promedio de partícula de 15 nm, como se muestra en la figura 23.

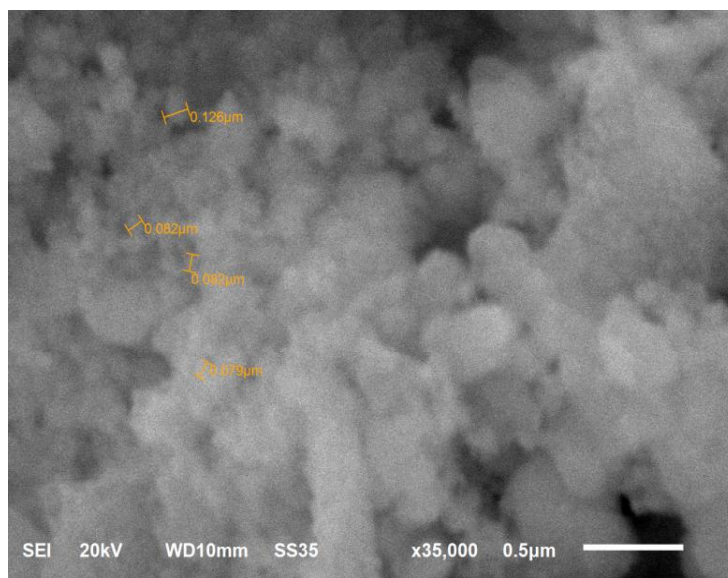


Figura 23. Micrografía del nanocatalizador V^{3+}/TiO_2 -3-550

9.5 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

Los resultados por SEM-DES muestran de forma semicuantitativa el porcentaje de cada elemento (átomo) presente en los nanocatalizadores sintetizados (TiO_2 -70 y V^{3+}/TiO_2 -3-70) y tratados térmicamente a 550°C (TiO_2 -550 y V^{3+}/TiO_2 -3-550).

El nanocatalizador de TiO_2 -70, presenta un 45.65% en masa de titanio respecto a un 54.35% en masa de oxígeno, proponiendo la fórmula mínima $TiO_{3.6}$. Esta fórmula respecto a la fórmula teórica del TiO_2 nos indica que en el nanocatalizador de TiO_2 se tiene casi el cuádruple de átomos de oxígeno. Se especula que el doble de oxígenos presentes en la fórmula empírica es porque el nanocatalizador se encuentra hidratado: $[TiO_2]-OH$. Tabla número 4.

Tabla 4. SEM-DES del nanocatalizador TiO_2 -70°C.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Titanio (Ti)	45.65	21.91
Oxígeno (O)	54.35	78.09
Total	100.00	

A 550°C, el porcentaje en masa de titanio es de 53.0 respecto al porcentaje de oxígeno, de un 47.0. Tabla 7. La fórmula mínima $TiO_{2.6}$. Esta fórmula respecto a la fórmula teórica del TiO_2 nos indica que en el nanocatalizador de TiO_2 se tiene casi el triple de átomos de oxígeno. Se especula que el triple de oxígenos presentes en la fórmula empírica es porque el nanocatalizador podría estar todavía hidratado: $[TiO_2]-OH$ a esta temperatura, La hidratación consiste en la presencia de agua de cristalización. Tabla número 5.

Tabla 5. SEM-DES del nanocatalizador TiO₂-550°C.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Titanio (Ti)	53.00	27.36
Oxígeno (O)	47.00	72.64
Total	100.00	

En los nanomateriales dopados con iones vanadio (III) al 3% en peso y 70°C, presenta un porcentaje de titanio de 45.66, oxígeno de 49.62 y de vanadio del 4.72, de acuerdo a la tabla 6. Los resultados nos indican la presencia de iones V³⁺ en la malla del TiO₂-70.

Tabla 6. SEM-DES del nanocatalizador V³⁺/TiO₂-3-70.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Titanio (Ti)	45.66	67.73
Oxígeno (O)	49.62	25.25
Vanadio (V)	4.72	7.02
Total	100.0	

El nanocatalizador tratado térmicamente a 550°C (V³⁺/TiO₂-3-550), presenta un porcentaje de titanio de 57.62, oxígeno de 38.73 y de vanadio del 3.64, como se indica en la tabla 7. Así también se observa la presencia de los iones vanadio (III) en la malla del TiO₂-550.

Tabla 7. SEM-DES del nanocatalizador V³⁺/TiO₂-3-550.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Titanio (Ti)	57.62	32.55
Oxígeno (O)	38.73	65.51
Vanadio (V)	3.64	1.94
Total	100.00	

El porcentaje en masa del titanio en los nanocatalizadores de TiO₂-550 aumenta en un 7.35% respecto a los nanocatalizadores de TiO₂-70 debido a la deshidroxilación del nanocatalizador [TiO₂]-OH por el incremento en la temperatura (de 70°C a 550°C). La misma explicación se puede proponer la disminución en masa de los átomos de oxígeno.

En los nanocatalizadores de TiO₂ dopados con iones de vanadio (III), el aumento en el porcentaje de masa del titanio para los nanocatalizadores de V³⁺/TiO₂-3-550 esta en función del tratamiento térmico de 550°C y la disminución del vanadio puede ser función del proceso de difusión. Los átomos

de vanadio presentan un volumen atómico de $8.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y el volumen atómico de titanio es de $10.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$; por lo que probablemente; los átomos de vanadio localizados en la superficie del TiO_2 se difundan hacia el volumen interno del nanocatalizador poroso de TiO_2 .

X. CONCLUSIONES.

1. Se sintetizaron los nanocatalizadores de TiO_2 -70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-70, por la técnica de sol-gel.
2. Se trataron térmicamente los nanocatalizadores TiO_2 -70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-70 a 550°C (TiO_2 -550 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550).
3. Los grupos funcionales presentes en los nanocatalizadores de TiO_2 a 70°C son de tipo alargamiento, flexión y deformación (OH^- , C-H; C-H; C-O y Ti-O). El nanocatalizador de TiO_2 -550 solo presenta los modos de vibración correspondiente a las interacciones tipo flexión Me-O (Me: metal).
4. En los catalizadores de TiO_2 -70 dopados con iones de vanadio (III), se presentan lo mismos modos de vibración respecto a los nanomateriales de TiO_2 -70.
5. En los nanocatalizadores de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 se presentan dos pequeñas bandas de absorción: en 579.9 cm^{-1} correspondiendo al modo de vibración Ti-O y en 538.3 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración V-O, mientras que en los nanocatalizadores de $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 solo se observa una banda intensa correspondiente al modo de vibración Ti-O.
6. Se obtienen nanocatalizadores cristalinos en fase anatasa para aquellos que están tratados térmicamente a 550°C . Los nanocatalizadores a 70°C son amorfos.
7. Se obtienen nanocatalizadores en forma de aglomerados de partículas para todos los nanocatalizadores obtenidos. Los nanocatalizadores a 70°C son amorfos y los tratados térmicamente a 550°C son cristalinos de fase anatasa.
8. El tamaño promedio de partícula aumenta en función de la temperatura: El nanocatalizador de TiO_2 -70 presenta un tamaño promedio de partícula de 10 nm y el tratado térmicamente a 550°C de 12 nm. De forma similar para los nanocatalizadores $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550; de 13 nm ($\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70) a 15 nm ($\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550. Esto se debe por el

aumento de la temperatura, en donde el nanocatalizador sufre un proceso de sinterización.

9. Se justifica la presencia de los iones de vanadio (III) en la malla del nanocatalizador de TiO_2 a 70°C y a 550°C por el estudio de EDS.
10. El aumento en el porcentaje de masa del titanio y la disminución en el porcentaje en masa del oxígeno es por el incremento de la temperatura de 70°C a 550°C , en donde el nanocatalizador se deshidroxila.
11. A disminución en el porcentaje en masa del vanadio en función de la temperatura se debe al proceso de difusión que presenta el vanadio ubicado en la superficie del nanocatalizador poroso de TiO_2 , hacia el volumen interno del mismo.
12. El valor de la energía de banda prohibida (E_g) en los nanocatalizadores de TiO_2 , ligeramente disminuye en función de la temperatura, de 3.1 nm (TiO_2 -70) a 2.9 nm (TiO_2 -550).
13. Dentro de los nanocatalizadores obtenidos, los más efectivos y que pueden dar un mejor rendimiento en la degradación de sustancias altamente contaminantes son los nanocatalizadores dopados con iones vanadio ($\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550) y los tratados térmicamente a 550°C (TiO_2 -550 y $\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550), porque el valor de la energía de banda prohibida disminuye de 3.1 eV (TiO_2 -70) a 2.4 eV ($\text{V}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550).

XI. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO.

1. Se propone mezclar los nanocatalizadores obtenidos en este trabajo de investigación con cemento portland (en diferentes proporciones de masa).
2. Caracterizar por las técnicas realizadas en este trabajo de tesis y por otras técnicas experimentales como Raman, TPD, TPO, Adsorción de CO_2 y piridina, espectroscopía de masas, RMN, TEM de alta resolución, Espectroscopia de absorción atómica, entre otras. Principalmente las mezclas de cemento portland y los nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C .
3. Se propone aplicar los nanocatalizadores de cemento portland con vanadio en TiO_2 a 550°C en procesos de control ambiental, en la disminución de la concentración de gases altamente contaminantes de azufre y de nitrógeno, generados por la combustión de combustibles fósiles.

XII. BIBLIOGRAFÍA.

1. Luisa T. Molina, Mario T. Molina, "La calidad del aire en la megaciudad de México: un enfoque integral"; Fondo de Cultura Económica, 27-28, 2005.
2. Paz, Y, "Application of TiO₂ Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview". Applied Catalysis B: Environmental, 1-33, 2008.
3. Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", International Journal of Hydrogen Energy, . **32**, 2664-2672, 2007.
4. Rajagopal, G., et al, "Biocidal effects of photocatalytic semiconductor TiO₂. Colloids and Surfaces B", Biointerfaces, **51**, 107-111, 2006.
5. Ruot, B., et al, "TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test", Solar Energy, . **83**, 1794-1801, 2009.
6. Sanchez, F. and k. Sobolev, "Nanotechnology in concrete-A review. Construction and building materials", Article in press, 2010.
7. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez, "Introducción a los Nanomateriales", Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM) Departamento de Ingeniería Laboratorio de Tecnología de Materiales, 1-76, 2012.
8. Juan Manuel Kirschenbaum, Claudia Crowe, "Materiales y materias primas, Nanomateriales", Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Ed Industria Argentina, Capítulo 12, 2011.
9. Fernando Palacio Parada, "Nanomateriales", Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), 1-109, 2009.
10. Instituto Riojano de Salud Laboral, "Nanomateriales, Identificación y prevención de los riesgos para la salud de los trabajadores", Gobierno de la Rioja, Sistema Riojano de Innovación, 2011.

11. Fujishima, Akira; Honda, Kenichi, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* **238** (5358): 37–8, 1972, 1972.
12. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Application", 1 edn. BKC, Tokyo, 1999.
13. H. Irie, S. P. Tee, T. Shibata and K. Hashimoto, *Electrochem. Solid-State Lett*, **8**, 23-25, 2005.
14. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, K. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Nature*, **338**, 431-432, 1997.
15. Bilmes, S., Mandelbaum, P., Alvarez, F., and Victoria, N, "Surface and Electronic Structure of Titanium Dioxide Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 9851-9858, 2000.
16. Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D .A. "Titanium Dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1, pp. 1-21. 2000
17. Beeldens, A., "An Environmentally Friendly Solution for Air Purification and Self Cleaning Effect: the Application of TiO₂ as Photocatalyst in Concrete, *Proceedings of Transport Research*" Arena Europe–TRA, Göteborg, Sweden, 2006.
18. Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Immler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., and Boller, M, "Synthetic TiO₂ Nanoparticle Emission from Exterior Facades into the Aquatic Environment", *Environmental Pollution*, **156**, 233-239, 2008
19. Hanaor, D. A. H.; Chironi, I.; Karatchevtseva, I.; Triani, G.; Sorrell, C. C, "Single and Mixed Phase TiO₂ Powders Prepared by Excess Hydrolysis of Titanium Alkoxide". *Advances in Applied Ceramics*, **111** (3), 149–158, 2012.
20. Gilberto Romano Gómez, "Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores de TiO₂ Dopados con Iones de Hierro (ii), por Sol-

- Gel”, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, BUAP, 1-41, 2015
21. Larry I. Hench and Jon K. West, “The Sol-Gel Process”, Chem. Rev, **90**, 33-72, 7990.
 22. Morteza Hajizadeh-Oghaz, Reza Shoja Razavi and Ali Ghasemi, “Synthesis and characterization of ceria–yttria co-stabilized zirconia (CYSZ) nanoparticles by sol–gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications”, J Sol-Gel Sci Technol, **74**, 718–725, 2015.
 23. Jinfa Ming, Fukui Pan, Baoqi Zuo, “Structure and properties of protein-based fibrous hydrogels derived from silk fibroin and sodium alginate”, J Sol-Gel Sci Technol, **74**, 774–782, 2015.
 24. Karla Evelyn Rodríguez Moctezuma, “Evaluación de la Actividad Hipoglucémica de Nanomatrices TiO_2 con Extracto de SbR y Glibenclamida en Ratas Diabéticas Inducidas con Aloxano”, Tesis de Licenciatura de Químico Farmacobiólogo, Facultad de ciencias Químicas, BUAP, 1-53, 2015.
 25. Otsuka, K, Yamanaka, I. Catal. Today, 57, 71, 2000.
 26. Rodriguez, J., Gómez, M., Lindquist, S. –E., Granqvist, C. G. Thin Solid Films, 360, 250, 2000..
 27. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, 2002.
 28. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., 3, 65 (1993).
 29. Ohno, T., Sarukawa, M. J. Phys. Chem. B, **105**, 2417-2420, 2001.
 30. Subramanian, V. Wolf, E. E., K. Amat, P. V. J. Am. Chem. Soc. **126**, 4943-4950, 2004.

31. F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada and E. Suzuki, J. Phys., Chem., B., **104**, 2012, 2000.
32. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 1997.
33. Jinkai Zhou et. al., Ind. Eng. Chem. Res, **45**, 3503-3511, 2006.
34. M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, Langmuir, **17**, 768, 2001.
35. Martínez A. I., Acosta D. D, López A., “Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂”, Superficies y Vacío **16** (1), 5-9, 2003
36. Ganesan Vadivelan and Soundar Divakar. “Syntheses of L-dopa glycosides using glucosidases”, Indian J. Chem., **50** (B), 1779-1785, 2011.