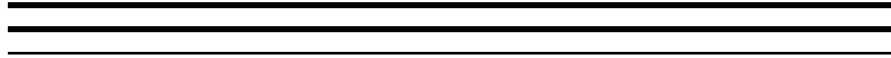




**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**



**DESARROLLO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS  
"DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON ORO ( $Au/TiO_2$ )",  
PARA LA DESCOMPOSICIÓN  
DE MONÓXIDO DE NITRÓGENO Y METIL TERBUTILETER,  
EN SISTEMAS FOTOCATALITICOS.**

**"TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN MATERIALES PRESENTA:"**

**JAVIER HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ**

**DIRECTORES:  
DR. ALFREDO AGUILAR ELGUEZABAL  
DRA. FLORENCIA MARINA MORÁN PINEDA**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**JUNIO 2012**

## *AGRADECIMIENTOS*

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS (CIMAV)

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO (IMP)

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)

DRA. FLORENCIA MARINA MORÁN PINEDA

DR. ALFREDO AGUILAR ELGUEZABAL

DRA. PATRICIA AMÉZAGA MARTÍNEZ

DRA. VIRGINIA COLLINS MARTÍNEZ

DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO

DR. RUBÉN DARÍO ARIZÁBALO SALAS

DRA. CLAUDIA ALICIA CORTÉS ESCOBEDO

DR. RODOLFO ZANELLA

## **DEDICATORIAS**

### **A DIOS:**

POR ACOMPAÑARME E ILUMINARME EN TODO MOMENTO.

### **A MI FAMILIA:**

SR. AGUSTÍN HERNÁNDEZ GARCÍA

SRA. PAULA FERNÁNDEZ DIONISIO

POR DARME LA VIDA, POR SU INCANSABLE ESFUERZO Y POR APOYARME SIEMPRE, GRACIAS, MUCHAS GRACIAS.

LUIS, VÍCTOR, GERARDO †

POR SER UNOS EXCELENTES HERMANOS.

### **A MIS AMIGOS, CON MUCHO CARIÑO:**

ANTONIO ISAAC ÁNGEL ESCALONA, EDGAR PONCE GÓMEZ, MÓNICA BARBOSA BARBOSA, MIGUEL ÁNGEL CARDOSO TORRES, SUSANA CARDOSO TINOCO, OSCAR FLORES FALCÓN, MARIA LUISA MÉNDEZ GARCÍA, ROCÍO JUÁREZ GARCÍA, ENRIQUE RINCÓN ACOSTA, KARINA OROZCO ANDRADE, HILDA VALDEZ HINOJOSA, MINERVA LÓPEZ MARTÍNEZ, RAMÓN VALDERRABANO HERNÁNDEZ, URI MARTÍNEZ PINEDA, TERESA CASTAÑEDA BRIONES, ELEAZAR HERNÁNDEZ CRUZ†, MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ, CRISTINA ENRÍQUEZ RAMÍREZ, ISRAEL VELÁZQUEZ DOMÍNGUEZ, JOSE ROBERTO RAMÍREZ SCHIPOL, ALBERTO ÁVILA ORDUÑA, ALEJANDRA DOMÍNGUEZ AYALA, PEDRO ÁNGEL CABRERA ÁNGELES, VERÓNICA GONZÁLEZ SEPÚLVEDA, LÁZARO GALÁN RUIZ, ALMA LILIA VÁZQUEZ DÍAZ, RUFINO VELÁZQUEZ LARA, MIGUEL SANTANA ARANDA, RUBEN DARIO ARIZABALO SALAS, BIBIANA CERON CERON, JULIETA TOLEDO AMADOR, MIRIAM YADHIRA CARCAMO GUZMAN, CECILIA RODRÍGUEZ SÁNCHEZ, DANIELA NALLELY HERNÁNDEZ ÁLVAREZ, OFELIA ALVARADO HERNANDEZ, MIRIAM CÁRDENAS BUENO, LESLY NALLELY SEGUNDO GONZAGA, RODRÍGUEZ MARTÍNEZ EDGAR ERNES, MARLYN JORENY CERVANTES GARCIA.

---

---

## ÍNDICE GENERAL

|   |     |
|---|-----|
| INDICE DE FIGURAS   | iii |
| INDICE DE TABLAS  | vi  |
| RESUMEN   | 1   |
| ABSTRACT  | 2   |
| <br>  |     |
| <b><u>CAPITULO I INTRODUCCIÓN</u></b>   |     |
| 1.1 Fotocatálisis Heterogénea   | 4   |
| 1.1.1 Antecedentes  | 4   |
| 1.1.2 Principios de la fotocatálisis heterogénea  | 4   |
| 1.2 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )  | 7   |
| 1.2.1 Características del TiO <sub>2</sub>  | 7   |
| 1.2.2 Mecanismo de la fotocatálisis sobre el TiO <sub>2</sub>                             | 9   |
| 1.3 Dopado de TiO <sub>2</sub> con oro  | 9   |
| 1.4 Método Sol-Gel  | 13  |
| 1.4.1 Etapas básicas del proceso Sol-Gel  | 14  |
| 1.4.1.1 Hidrólisis  | 14  |
| 1.4.1.2 Condensación  | 14  |
| 1.4.1.3 Gelación  | 15  |
| 1.4.1.4 Secado y calcinación  | 15  |
| 1.5 Técnica Deposición-Precipitación  | 15  |
| 1.6 Fotocatálisis Ambiental   | 16  |
| 1.6.1 Fotodescomposición de óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )                        | 17  |
| 1.6.2 Fotodescomposición de metilterbutiléter (MTBE)                                      | 20  |
| <br>  |     |
| HIPÓTESIS   | 25  |
| OBJETIVO GENERAL  | 25  |
| OBJETIVOS PARTICULARES  | 25  |
| <br>  |     |
| <b><u>CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u></b>  |     |
| 2.1 Síntesis de catalizadores   | 27  |
| 2.1.1 Síntesis de fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> mediante método Sol-Gel              | 27  |
| 2.1.2 Síntesis de fotocatalizadores Au/TiO <sub>2</sub> mediante método Sol-Gel           | 29  |
| 2.1.3 Síntesis de fotocatalizadores Au-TiO <sub>2</sub> mediante Deposición-Precipitación | 30  |
| 2.2 Caracterización de los catalizadores  | 31  |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.1 Propiedades texturales                       | 31 |
| 2.2.1.1 Determinación del radio medio de partícula | 32 |
| 2.2.2 Espectroscopia ultravioleta-visible          | 33 |
| 2.2.3 Análisis térmicos                            | 34 |
| 2.2.4 Difracción de rayos X (DRX)                  | 35 |
| 2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET) | 35 |
| 2.3 Evaluación fotocatalítica                      | 36 |
| 2.3.1 Sistemas de evaluación fotocatalítica        | 36 |
| 2.3.2 Evaluación de monóxido de nitrógeno          | 38 |
| 2.3.3 Evaluación de metilterbutiléter              | 39 |
| 2.3.4 Obtención del grado de conversión            | 41 |

### **CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

|   |    |
|---|----|
| 3.1 Análisis de la síntesis de los fotocatalizadores  | 43 |
| 3.2 Análisis de la caracterización de los fotocatalizadores   | 44 |
| 3.2.1 Análisis textural   | 44 |
| 3.2.1.1 Área específica   | 44 |
| 3.2.1.2 Isotermas de adsorción-desorción  | 46 |
| 3.2.1.3 Distribución del tamaño de poro   | 51 |
| 3.2.2 Espectroscopia  | 56 |
| 3.2.2.1 Calculo de la banda de energía prohibida (Eg) UV-Vis  | 56 |
| 3.2.3 Análisis térmicos   | 59 |
| 3.2.3.1 Termogravimetría  | 59 |
| 3.2.4 Difracción de rayos X (DRX)   | 62 |
| 3.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET) y composición química por espectroscopia dispersiva de rayos X (EDX) | 66 |
| 3.2.5.1 Determinación del porcentaje de área recubierta   | 75 |
| 3.3 Evaluación fotocatalítica   | 75 |
| 3.3.1 Evaluación fotocatalítica de monóxido de nitrógeno (NO)   | 76 |
| 3.3.2 Evaluación fotocatalítica del metilterbutiléter (MTBE)  | 80 |
| 3.4 Discusión de resultados   | 83 |

|  |     |
|--|-----|
| <b><u>CONCLUSIONES</u></b>               | 89  |
| <b><u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b> | 91  |
| <b><u>DIRECCIONES ELECTRÓNICAS</u></b>   | 102 |

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 Diagrama de la banda de energía de la partícula esférica de la titania   | 05 |
| Figura 1.2 Representación geométrica de la anatasa y del rutilo   | 08 |
| Figura 1.3 Aplicaciones fotocatalíticas del TiO <sub>2</sub>  | 08 |
| Figura 1.4 Diagrama esquemático de la captura de un electrón por la partícula de un metal noble en contacto con la superficie de un semiconductor | 11 |
| Figura 1.5 Actividad fotoquímica de oro en TiO <sub>2</sub>   | 12 |
| Figura 1.6 Proceso Sol-Gel  | 13 |
| Figura 1.7 Modelo del NO  | 18 |
| Figura 1.8 Modelo del MTBE  | 21 |
| Figura 2.1 Sistema de síntesis Sol-Gel  | 27 |
| Figura 2.2 Sistema de síntesis Sol-Gel  | 28 |
| Figura 2.3 Diagrama de preparación de TiO <sub>2</sub> por el método Sol-Gel  | 28 |
| Figura 2.4 Diagrama de preparación de Au/TiO <sub>2</sub> por el método Sol-Gel   | 29 |
| Figura 2.5 Reactor empleado en la técnica deposición-precipitación  | 30 |
| Figura 2.6 Diagrama de preparación de Au/TiO <sub>2</sub> por el método deposición-precipitación  | 31 |
| Figura 2.7 Sistema de evaluación fotocatalítica del equipo Bruker IFS66V/s  | 36 |
| Figura 2.8 Sistema de evaluación fotocatalítica del equipo Bruker IFS66V/s  | 37 |
| Figura 2.9 Espectro de infrarrojo del monóxido de nitrógeno   | 39 |
| Figura 2.10 Espectro de infrarrojo del MTBE   | 40 |
| Figura 3.1 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-0  | 46 |
| Figura 3.2 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-0.5  | 46 |
| Figura 3.3 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-1.0  | 47 |
| Figura 3.4 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-3.0  | 47 |
| Figura 3.5 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-1.0  | 48 |
| Figura 3.6 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-3.0  | 48 |
| Figura 3.7 isoterma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.3   | 49 |
| Figura 3.8 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.5  | 49 |
| Figura 3.9 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.7  | 50 |
| Figura 3.10 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-0  | 51 |
| Figura 3.11 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-0.5  | 52 |
| Figura 3.12 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-1.0  | 52 |
| Figura 3.13 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-3.0  | 53 |
| Figura 3.14 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-1.0  | 53 |
| Figura 3.15 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-3.0  | 54 |

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.16 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.3                                     | 54 |
| Figura 3.17 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.5                                     | 55 |
| Figura 3.18 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.7                                     | 55 |
| Figura 3.19 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel                          | 56 |
| Figura 3.20 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación         | 57 |
| Figura 3.21 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación         | 57 |
| Figura 3.22 Perfil TG para el catalizador SG-0   | 60 |
| Figura 3.23 Perfil TG para el catalizador SG-0.5   | 60 |
| Figura 3.24 Perfil TG para el catalizador SG-1.0   | 61 |
| Figura 3.25 Perfil TG para el catalizador SG-3.0   | 61 |
| Figura 3.26 Difractograma el catalizador SG-0 obtenido mediante la técnica Sol-Gel                     | 62 |
| Figura 3.27 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel                  | 63 |
| Figura 3.28 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación | 63 |
| Figura 3.29 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación | 64 |
| Figura 3.30 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula catalizador SG-0              | 67 |
| Figura 3.31 EDX del catalizador SG-0   | 67 |
| Figura 3.32 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula catalizador SG-0.5            | 68 |
| Figura 3.33 EDX del catalizador SG-0.5   | 68 |
| Figura 3.34 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula catalizador SG-1.0            | 68 |
| Figura 3.35 EDX del catalizador SG-1.0   | 69 |
| Figura 3.36 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula catalizador SG-3.0            | 69 |
| Figura 3.37 EDX del catalizador SG-3.0   | 69 |
| Figura 3.38 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula catalizador DP-1.0            | 70 |
| Figura 3.39 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-1.0   | 70 |
| Figura 3.40 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-1.0   | 70 |
| Figura 3.41 EDX del catalizador DP-1.0   | 71 |
| Figura 3.42 Micrografías (MET) de la distribución del tamaño de partícula del catalizador DP-3.0       | 71 |
| Figura 3.43 Micrografías (MET) de la distribución del tamaño de partícula del catalizador DP-3.0       | 71 |
| Figura 3.44 EDX del catalizador DP-3.0   | 71 |
| Figura 3.45 Micrografía MET de la distribución del tamaño de partícula del catalizador DP-0.3          | 72 |
| Figura 3.46 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-0.3   | 72 |
| Figura 3.47 EDX del catalizador DP-0.3   | 72 |
| Figura 3.48 Micrografía MET de la distribución del tamaño de partícula del catalizador DP-0.5          | 72 |
| Figura 3.49 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-0.5   | 72 |
| Figura 3.50 EDX del catalizador DP-0.5   | 73 |
| Figura 3.51 Micrografía MET de la distribución del tamaño de partícula del catalizador DP-0.7          | 73 |

---

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.52 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-0.7  | 73 |
| Figura 3.53 EDX del catalizador DP-0.7  | 73 |
| Figura 3.54 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica sol-gel                     | 76 |
| Figura 3.55 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición - precipitación  | 77 |
| Figura 3.56 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición - precipitación  | 79 |
| Figura 3.57 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica sol-gel                    | 80 |
| Figura 3.58 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición - precipitación | 81 |
| Figura 3.59 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición - precipitación | 82 |



---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.1 Trabajos relacionados con fotocatalisis de NO en fase gas                  | 19 |
| Tabla 1.2 Trabajos relacionados con fotocatalisis de MTBE en fase gas                | 23 |
| Tabla 2.1 Condiciones de operación en la fotodescomposición de NO y MTBE             | 38 |
| Tabla 2.2 Matriz experimental  | 38 |
| Tabla 2.3 Bandas de detección de NO <sub>x</sub> y subproductos por espectroscopia   | 39 |
| Tabla 2.4 Bandas de detección de MTBE y subproductos por espectroscopia              | 40 |
| Tabla 3.1 Nomenclatura de catalizadores Sol-Gel                                      | 43 |
| Tabla 3.2 Nomenclatura de catalizadores por Deposición-Precipitación                 | 43 |
| Tabla 3.3 Resultados de análisis textural  | 44 |
| Tabla 3.4 Resultados del diámetro de partícula a partir del radio medio de partícula | 45 |
| Tabla 3.5 Longitud de onda para los catalizadores sintetizados                       | 59 |
| Tabla 3.6 Fases cristalinas de los catalizadores sintetizados                        | 66 |
| Tabla 3.7 Diámetro promedio del tamaño de partícula del oro                          | 74 |
| Tabla 3.8 Porcentaje del área recubierta   | 75 |
| Tabla 3.9 Porcentajes de conversión de NO  | 78 |
| Tabla 3.10 Porcentaje de conversión del MTBE   | 81 |

---

---

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de materiales con propiedades fotocatalíticas. El dióxido de titanio utilizado fue sintetizado y dopado con oro, empleándose el método sol-gel, así mismo, se empleo el método de deposición-precipitación como segunda técnica de dopaje. El porcentaje del metal utilizado fue de 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 3.0%. Todos los catalizadores obtenidos se calcinaron a 300 °C y se activaron mediante flujo de hidrógeno.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, área superficial BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopía electrónica de transmisión (MET) y termogravimetría (TGA).

El seguimiento de la evaluación fotocatalítica se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo en el equipo Bruker IFS66V/s, en el cual se empleó un detector MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio) de alta sensibilidad; se empleó una celda de reacción in situ y a nivel de micro-reacción. Los gases empleados en la evaluación fueron el monóxido de nitrógeno (NO) y el metilterbutiléter (MTBE), los cuales son contaminantes precursores del ozono troposférico.

Se obtuvieron materiales con áreas superficiales máximas en el orden de 160 m<sup>2</sup>/g, fase cristalina anatasa, se logro una buena distribución del oro y partículas del orden de 5 nm, esto último mediante la técnica deposición-precipitación con urea, la cual promueve un incremento del pH de forma gradual, lo que permite la formación de precipitados de oro, que se depositan sobre el soporte y permiten una mejor distribución del oro sobre el soporte. En cuanto a los resultados obtenidos el catalizador referencia de TiO<sub>2</sub> presenta una conversión cercana al 70 % para el NO, en un periodo de 60 minutos, mientras que para el MTBE se presenta una conversión de 100 % en un tiempo de 16 minutos. En cuanto a los catalizadores dopados con oro, el que presenta los mejores resultados en presencia del NO, es el material con 0.3%, en el que se obtuvo una conversión de un 96% en un periodo de 60 minutos y de 100 % de conversión para el MTBE en un intervalo de 4 minutos.

---

---

## ABSTRACT

This work was carried out the synthesis, characterization and evaluation of materials with photocatalytic properties. The titanium dioxide used was synthesized and doped with gold, using the sol-gel, also, was employed the method of deposition-precipitation technique as a second doping. The percentage of the metal used was 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 and 3.0%. All the catalysts obtained were calcined at 300 °C and activated by hydrogen flow.

The material characterization was performed using the techniques of N<sub>2</sub> adsorption-desorption, BET surface area, X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetry (TGA).

Monitoring the photocatalytic evaluation was carried out by infrared spectroscopy on Bruker IFS66V/s, which was used in an MCT detector (Mercury-Cadmium-Tellurium) high sensitivity, was used a reaction cell-site and level of micro-reaction. The gases used in the evaluation were the nitric oxide (NO) and metiliterbutiléter (MTBE), which are precursors of tropospheric ozone pollution.

Materials were obtained with high surface areas in the order of 160 m<sup>2</sup>/g, anatase crystalline phase, is achieving a good distribution of the gold particles of about 5 nm, the latter through deposition-precipitation technique with urea, which promotes a pH increase gradually, allowing the formation of precipitates of gold, which are deposited on the substrate and allow better distribution of gold on the support. As to the results obtained the reference catalyst of TiO<sub>2</sub> has a conversion of about 70% for NO, over a period of 60 minutes, whereas for the MTBE presents a conversion of 100% at a time of 16 minutes. As to the catalysts doped with gold, which provides the best results in the presence of NO, the material is 0.3%, which was obtained a 96% conversion over a period of 60 minutes and 100% conversion MTBE for an interval of 4 minutes.

---

# Capítulo I

## Introducción

---

---

## CAPITULO I INTRODUCCIÓN

### 1.1 Fotocatálisis heterogénea

#### 1.1.1 Antecedentes

El concepto y el término de fotocatalisis heterogénea fue introducido y desarrollado en Lyon en 1970 para describir la oxidación parcial (no total) de alcanos e hidrocarburos olefinicos (Teichner, 2008), en 1972, Fujishima y Honda, lograron la separación fotocatalítica del agua por electrodos de  $\text{TiO}_2$ , (Wang, et al., 2006; Baolong, et al., 2003) (Linsebigler, 1995), y en 1977 Frank y Bard examinaron la posibilidad de utilizar  $\text{TiO}_2$  para descomponer cianuro en agua, iniciando con esto el interés de la fotocatalisis en aplicaciones ambientales (Fujishima, et al., 2006). La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, intercambio isotópico del oxígeno  $^{18}\text{O}$  y el deuterio, deposición de metales (Herrmann, 2005), producción de hidrógeno (Park, et al., 2008; Cui, et al., 2004). En las últimas décadas se ha incrementado el interés en las fases gas/líquido y aplicaciones superficiales en varios campos, tales como el tratamiento de agua contaminada y tratamiento de aguas residuales, procesos de limpieza de aire contaminado, producción de fuentes de energía renovable y materiales con propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas (Bieber, et al., 2007).

#### 1.1.2 Principios de la fotocatalisis heterogénea

En un sistema fotocatalítico heterogéneo, las transformaciones moleculares fotoinducidas o reacciones, toman lugar en la superficie de un catalizador (Linsebigler, 1995). El proceso inicial consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un electrón,  $e^-$ , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose una vacancia electrónica o hueco,  $h^+$ , en esta última banda, Figura 1.1. La producción de cargas es proporcional al flujo de fotones (Brosillon, et al., 2008). (Herrmann, et al., 1995; Fox, et al., 1993), iniciando con esto reacciones redox sobre la superficie del catalizador, los electrones excitados y los huecos, tienden a recombinarse rápidamente, disipando la energía como calor (Wang, et al., 2006; Guillard, et al., 2004).

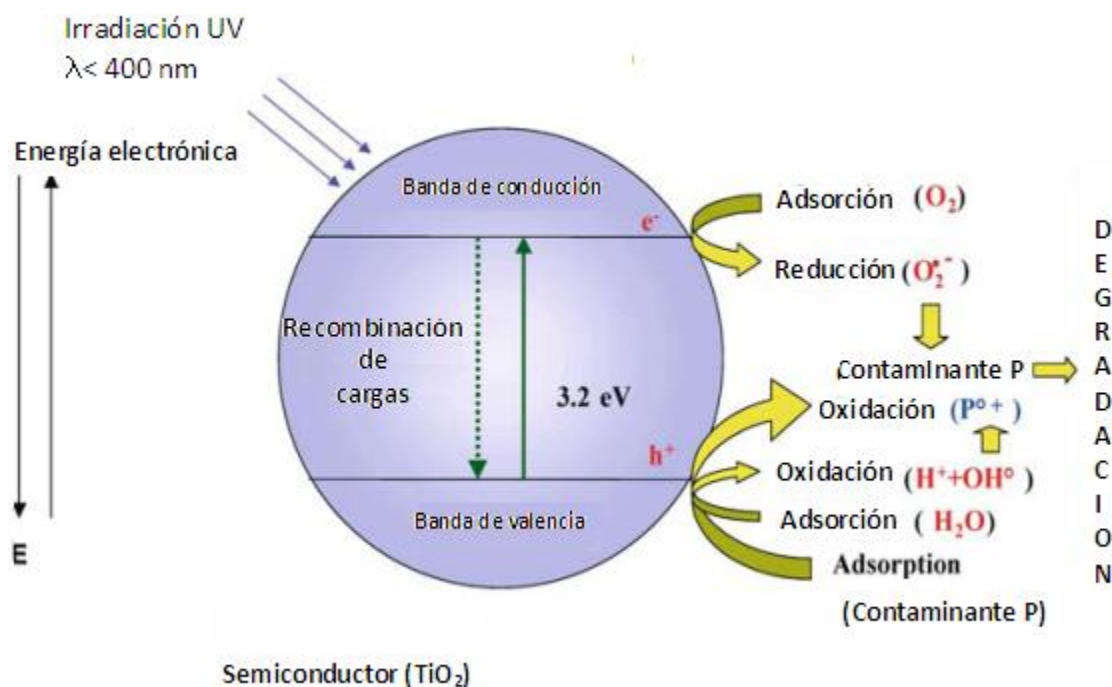


Figura 1.1 Diagrama de la banda de energía de la partícula esférica de la titania (Adaptación de Herrman, 2005)

Los pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$  fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (alrededor de 30 nanosegundos) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiactiva) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiactiva) (Candal, et al., 2001).

Los electrones reducen a un aceptor de electrones, A, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D dadora de electrones, de manera que esta especie se oxida. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por lo tanto, la captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A<sup>-</sup>; mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical D<sup>+</sup> (Peiro, 2003).

---

---

Un aspecto relevante que define los posibles usos del semiconductor es su espectro de absorción. La absorción de fotones de energía menor que  $E_g$  es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de  $\lambda = E_g/hc$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. En el entorno de  $E_g$ , la variación del coeficiente de absorción molar  $\alpha$  con la energía del fotón depende del material. En los materiales más eficientes para fotocatalisis,  $\alpha$  varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía (Candal, et al., 2001). Bajo irradiación continua, los fotocatalizadores absorben una intensidad constante de luz ( $I_{abs}$ ). La velocidad de absorción es igual a la velocidad de fotogeneración de las cargas separadas en el proceso (Krysa, et al., 2006).

La fotocatalisis puede ser aplicada termodinámicamente solo para reacciones con una energía libre menor a 0 ( $\Delta G < 0$ ) (Teichner, 2008) para moléculas con un potencial de reducción menos negativo que el límite de la banda de conducción del semiconductor (Peiro, 2003).

Para calcular la eficiencia de un proceso de reacción fotoquímica, se usa a menudo el rendimiento cuántico, el cual es definido como la relación del número de moléculas producto de reacción sobre el número de fotones absorbidos:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas producto de la reacción}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (3)$$

Por otro lado, el rendimiento cuántico sobre un proceso fotocatalítico, posee serios problemas debido a que las partículas del fotocatalizador puedan absorber, dispersar y transmitir la luz incidente. Un término más usado es el eficiencia fotónica,  $\xi$ , la cual es definida como el número de moléculas producto de la reacción divididas entre el número de fotones de una luz monocromática incidente dentro de la ventana del reactor de reacción (Matsushita, et al., 2008):

$$\xi = \frac{\text{número de moléculas producto de la reacción}}{\text{número de fotones de incidencia monocromática}} \quad (4)$$

---

Para poder llevar a cabo una efectiva fotocatalisis sobre un semiconductor es necesario satisfacer dos criterios: 1) una absorción óptima de la luz sobre el semiconductor y 2) un tiempo lo suficientemente grande para evitar la recombinación ( $e^-/h^+$ ) y puedan llevarse a cabo las reacciones deseadas (Wang, et al., 2006).

Dentro de los principales parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis heterogénea, encontramos los siguientes: la masa del catalizador, la longitud de onda, la concentración inicial, la temperatura, el flujo radiante, el oxígeno, el rendimiento cuántico (Hermann, 2005), el diseño de los reactores empleados (Vorontsov, et al., 2005; Ollis, 2005) y el estado de hidratación de la superficie (Lin, 2008).

## 1.2 Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ )

### 1.2.1 Características del $TiO_2$

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de hierro,  $WO_3$ ,  $ZnS$  (Domenech, et al., 2001)  $SrTiO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ , (Hamad, et al., 2005). Sin embargo, el  $TiO_2$  es el semiconductor que más ha atraído la atención en la fotocatalisis en los últimos 30 años (Wu, et al., 2006), especialmente las estructuras mesoporosas de titania (Li, et al., 2009), debido a que presenta varias ventajas como buena resistencia química y a la fotocorrosión, baja temperatura de operación, bajo costo, bajo consumo de energía (Iliev et al., 2007). El  $TiO_2$  es un semiconductor tipo-n (Hashimoto, et al., 2005), presenta tres diferentes fases cristalográficas: brookita, anatasa y rutilo (Nad, et al., 2003), en la figura 1.2. (Candal, et al., 2001), se muestran las fases de anatasa y el rutilo, que presentan estructura tetragonal y la brookita ortorrómbica (Watson, et al., 2004), la banda gap para la anatasa y el rutilo corresponde a 3.2 y 3.0 eV, correspondiente a una longitud de onda de 385 y 410 nm, (Agrios, et al., 2005; Dalton, et al., 2002), y por lo tanto solo puede ser excitado por luz ultravioleta con una longitud de onda corta, menor a 388 nm (Lee, et al., 2005). La fase brookita es estable solo a bajas temperaturas y no presenta un uso práctico, la fase rutilo es obtenida a temperaturas altas y la anatasa es relativamente estable a bajas temperaturas (Madhusudan, et al., 2002), el  $TiO_2$  presenta una excelente transmitancia óptica, alto índice de refracción y estabilidad química (Zhao, et al., 2007), otra ventaja importante es su bajo costo relacionado con la abundancia de titanio (0.44% de la corteza de la Tierra) (Didier, 2007) y no es tóxico (Silveyra, et al., 2005).



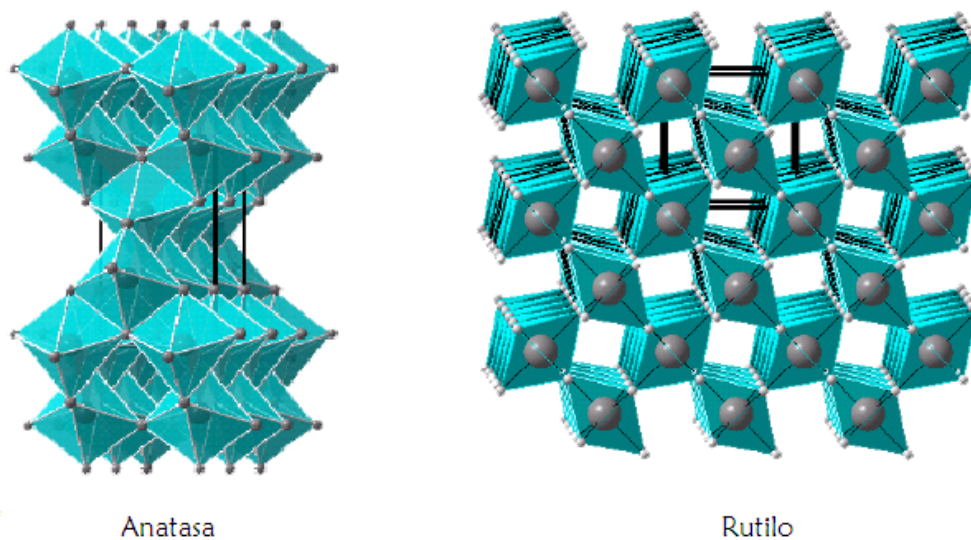


Figura 1.2 Representación geométrica de la anatasa y del rutilo (Candal et al., 2001)

Algunas de las aplicaciones más importantes del  $\text{TiO}_2$  (Hashimoto, et al., 2005), se muestran en la figura 1.3.

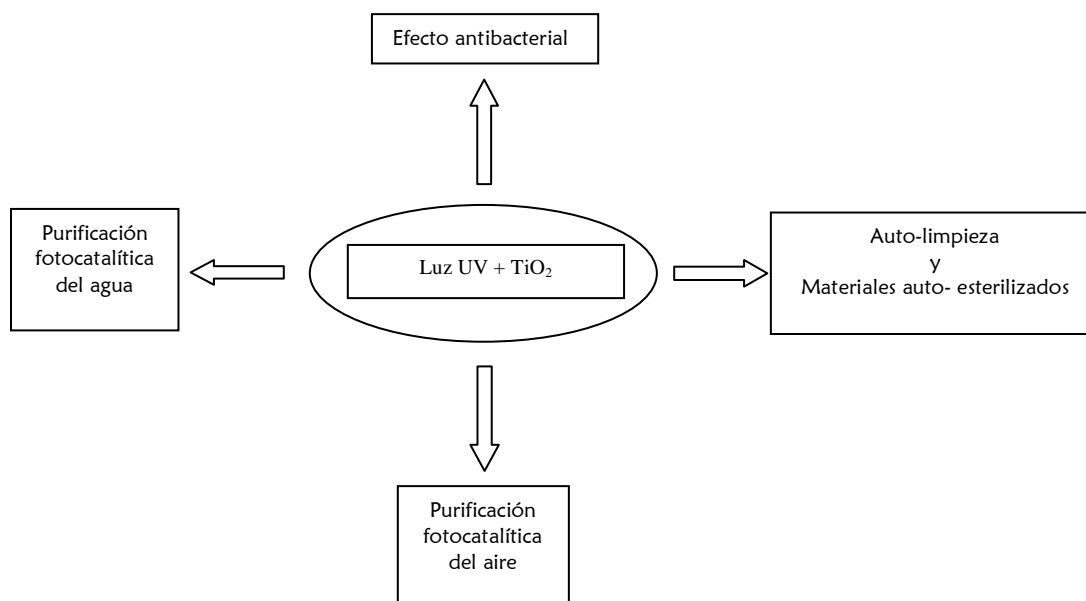


Figura 1.3 Aplicaciones fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  (Hashimoto et al., 2005)

Se puede emplear en celdas solares, baterías, dispositivos electroquímicos (Stathatos, et al., 2004), sensores de gas, celdas fotoelectroquímicas (Mori, et al., 2004; Xu, et al., 2006; Li, et al., 2009), pigmentos y cosméticos (Yuan, et al., 2004).

Para poder aplicar el  $TiO_2$ , debe considerarse la morfología, el porcentaje del tamaño de partícula, la distribución del tamaño, la composición de las fases, la porosidad de los polvos de titania (Wang, et al., 2006; Nad, et al., 2003; Kim, et al., 2008; Dalton, et al., 2002) y la cristalinidad que es un factor crucial en la actividad fotocatalítica (Jung, et al., 2004).

### 1.2.2 Mecanismo de la fotocatalisis sobre el ( $TiO_2$ )

La reacción típica en la fotocatalisis heterogénea sobre la superficie del  $TiO_2$ , sigue el siguiente mecanismo (Krysa, et al., 2006):

La iluminación del  $TiO_2$  por radiación con una energía mínima requerida, generan pares hueco-electrón en la banda de valencia y la banda de conducción, ecuación 5.



Estos portadores de cargas pueden recombinar dentro de las partículas del semiconductor, o migrar a la superficie donde pueden ser directamente transferidas a través de la interface de las moléculas adsorbidas, los huecos a un electrón donador (D) y los electrones a un electrón aceptor (A), ecuaciones 6-8.



### 1.3 Dopado de $TiO_2$ con oro

Debido a que solo el 5% de la luz natural del sol puede ser utilizada para las reacciones de foto-excitación, es necesario maximizar los tiempos de recombinación de los pares hueco-electrón, para lograr esto, se ha dopado el  $TiO_2$  con metales de transición o metales nobles, combinando el efecto de dos semiconductores o cubriendo la superficie con microcristales de color con el fin de incrementar la absorción óptica en el rango de luz visible (Iliev, et al.,

---

2007; Wilke, et al., 1999). Esta deposición de un metal noble sobre nanopartículas de un semiconductor es un factor esencial para el incremento de las reacciones fotocatalíticas (Kamat, 2002). Por otro lado, otro aspecto es reducir el tamaño de las partículas hasta unos cuantos nanómetros resultando en una disminución de la energía de banda-gap de acuerdo al efecto cuántico del tamaño (Gartner, et al., 2005).

Los nanocluster compuestos de semiconductores y metales nobles en el rango de los nanómetros muestran interesantes propiedades ópticas, electrónicas y químicas, en el caso de las nanopartículas de metales nobles, exhiben un incremento en la actividad fotocatalítica, debido a su alta relación superficie/volumen y sus inusuales propiedades electrónicas (Kamat, 2002).

Las nanopartículas de metales nobles, depositados sobre el  $\text{TiO}_2$ , son trampas muy efectivas para los electrones debido a la formación de la barrera de Schottky en el contacto del metal-semiconductor, facilitando la separación del par hueco-electrón (Lee, et al., 2005). Por otra parte, en las reacciones fotocatalíticas oxidativas en presencia de oxígeno molecular, el dopaje del metal promueve la limitante de la velocidad del paso catódico, es decir, la reducción del  $\text{O}_2$  por los electrones de la banda de conducción. Se puede suponer que al momento de depositar las nanopartículas de metales nobles sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  existe un aumento en el rendimiento cuántico de la reacción de fotodegradación del contaminante en estudio, esto se debe principalmente al aumento de la separación de electrones y huecos, la alta tasa de formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  facilita la reducción del oxígeno lo que en ausencia del metal, podría ser la limitante de la velocidad de las reacciones de oxidación, (Iliev, et al., 2007).

El dopante metálico de transición funciona mediante la introducción de un donador/aceptor a nivel de la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ , que permite que los fotones con baja energía puedan excitar al fotocatalizador y se pueda llevar a cabo actividad fotocatalítica en el espectro visible, figura 1.4 (Zhu, et al., 2006).

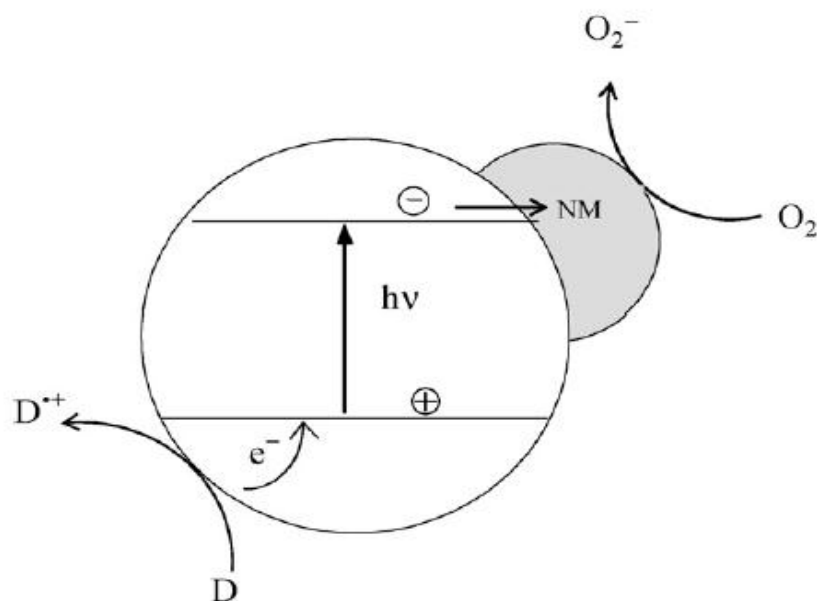


Figura 1.4 Diagrama esquemático de la captura de un electrón por la partícula de un metal noble en contacto con la superficie de un semiconductor. (Iliev et al., 2007)

El oro era considerado como un catalizador muy pobre en términos de la teoría de quimisorción activada (Jasin, et al., 2007), sin embargo, el oro ha generado un gran interés en años recientes debido a sus actividades catalíticas en varias reacciones como son oxidación de monóxido de carbono a bajas temperaturas, oxidación parcial de hidrocarburos, hidrogenación de hidrocarburos no saturados (Kawahara, et al., 2005; Denkwitz, et al., 2007), síntesis directa de peróxido de hidrógeno, oxidación de alcoholes (Hutchings, 2007),

Los nanopartículas del oro depositados sobre las nanopartículas de  $TiO_2$ , experimentan el equilibrio del nivel de Fermi para alterar la energética del sistema compuesto (Subramaniam, et al., 2003).

La actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores de oro sobre el soporte, dependen del tamaño y distribución de las partículas del oro y de las propiedades de contacto superficial oro-soporte. Las propiedades superficiales del soporte afectan fuertemente la dispersión final del oro y por consiguiente el rendimiento catalítico del sólido (Centeno, et al., 2005).

El rendimiento de los catalizadores de oro es conocido por ser altamente dependiente de la combinación de dos factores, el tamaño de los cristalitas de oro y el tipo de soporte. Muchos estudios demuestran que la clave está en los métodos de preparación que afectan en gran medida el tamaño de las partículas de oro y por lo tanto su actividad fotocatalítica (Cellier, et al., 2007). La actividad del oro es elevada significativamente cuando las partículas se encuentran dispersas sobre los óxidos metálicos en tamaño menor a 5nm (Zanella, et al., 2005; Schumacher, et al., 2005), y cuando los valores de contenido de oro se encuentra en el rango de 0.5 – 1 % (Mirescu, et al., 2007). Muchos investigadores han propuesto al Au<sup>0</sup> como la especie más activa (Weiher, et al., 2006).

Una amplia gama de óxidos metálicos se han investigado como soporte para el oro, siendo el TiO<sub>2</sub> uno de los más utilizados (Centeno, et al., 2005; Kuo, et al., 2007). Dentro de los métodos usuales para la modificación del TiO<sub>2</sub> con Au se encuentra la deposición-precipitación y fotodeposición (Iliev, et al., 2007). Los nanocompuestos de oro/titania dopados con iones metálicos aumenta la respuesta de la actividad fotocatalítica en la región del visible (Sonawane, et al., 2006), esta actividad de los catalizadores de oro soportados, es afectada por las condiciones de preparación y el tamaño de las partículas de oro, figura 1.5 (Debeila, et al., 2004).

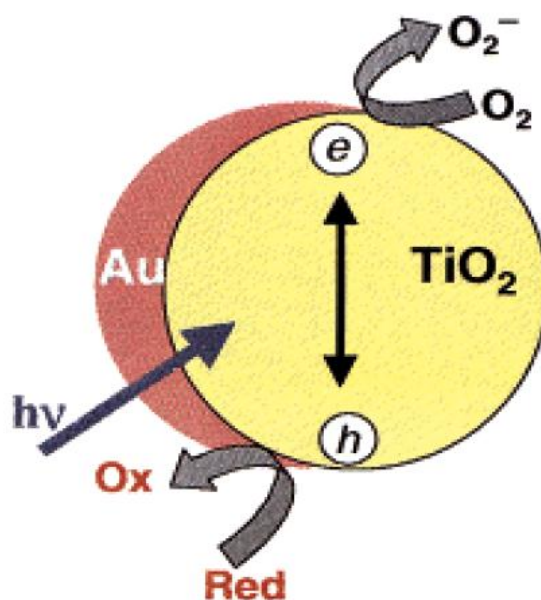


Figura 1.5 Actividad fotoquímica de oro en TiO<sub>2</sub> (Kamat, 2002)

## 1.4 Método Sol-Gel

Una variedad de métodos ha sido desarrollado para la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo, sol-gel (Lobmann, et al., 2005), métodos hidrotérmicos, precipitación por emulsión (Zhao, et al., 2007), miniemulsión (Zhang, et al., 2007).

La técnica sol-gel se puede definir en términos generales como la preparación de materiales cerámicos a partir de la preparación de un *sol*, la gelación de este *sol* y la remoción del solvente. El *sol* se puede producir a partir de la hidrólisis de precursores orgánicos o inorgánicos (nitratos o alcóxidos) y puede consistir de partículas densas de óxido o grupos poliméricos (Brinker, et al., 1990; Sthathos, et al., 2004), la ruta de síntesis involucra dos pasos importantes: la hidrólisis y la condensación, como se indica en la Figura 1.6, (Watson, et al., 2004).

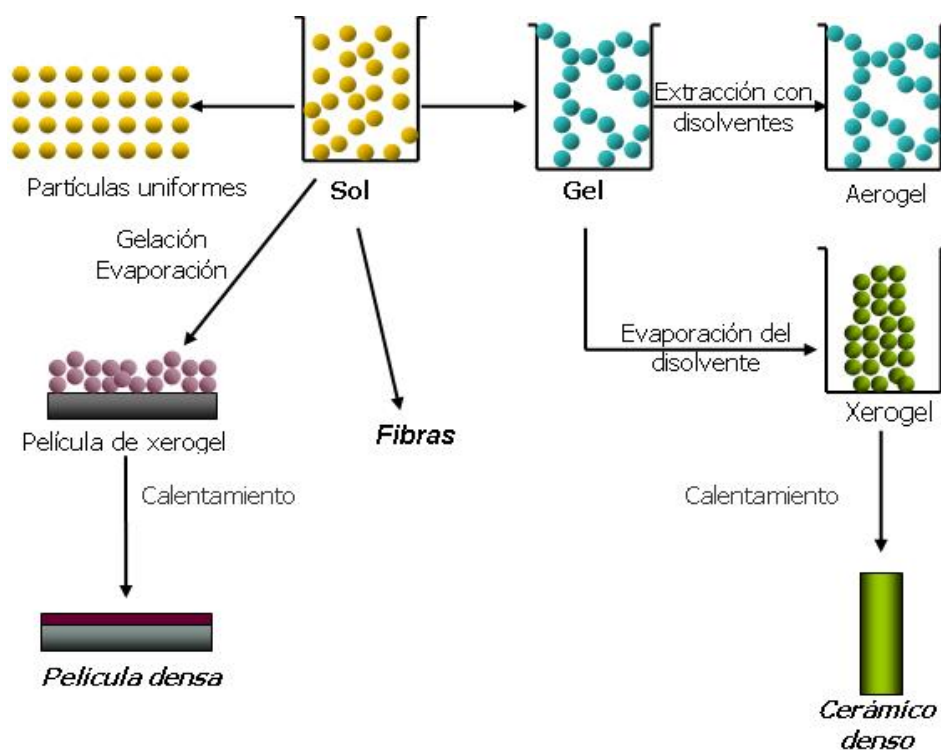


Figura 1.6 Proceso Sol-Gel (<http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>)

## 1.4.1 Etapas básicas del proceso sol-gel

### 1.4.1.1 Hidrólisis

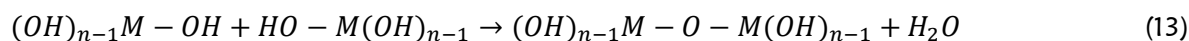
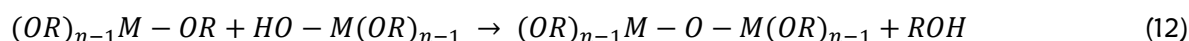
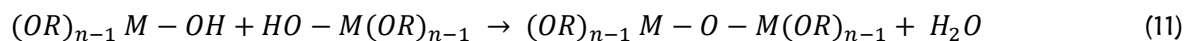
La primera fase de un proceso sol-gel es la hidrólisis que inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol). La reacción de hidrólisis ocurre cuando un ion hidroxilo se une con el átomo metálico, cuando el alcóxido reacciona con el agua, esta fase es generalmente favorecida con valores bajos de pH: usualmente entre 0 y 3, preferentemente entre 1 y 2 (Costa, 2007). En las siguientes reacciones, M representa un metal con valencia  $n$  y OR el grupo alcóxido de acuerdo con la reacción:



Donde la reacción (9) representa un proceso de hidrólisis completa, en la que todos los grupos OR han sido reemplazados por grupos OH. La reacción (10) corresponde a una hidrólisis parcial en la que solo algunos grupos OR han sido reemplazados por grupos OH. El grado de hidrólisis depende de la cantidad de agua y catalizador presente (Ledezma, 2007).

### 1.4.1.2 Condensación

La segunda fase en el proceso sol-gel es la condensación de las especies de  $M(OH)_n$ . Esta reacción, extendida a todas las especies de  $M(OH)_n$  originalmente presentes en la solución, conduce a un polímero oxídico inorgánico con una estructura abierta englobando dentro de su porosidad a todo el solvente originalmente presente o generado durante la hidrólisis. Durante el proceso de condensación, también llamado polimerización, moléculas hidrolizadas adyacentes reaccionan eliminando  $H_2O$  y  $ROH$ , además enlaces metal-óxido son producidos. El polímero inorgánico, oxídico así producido es llamado gel. (Costa, 2007; Ledezma, 2007). Lo anterior es mostrado en las siguientes reacciones:



---

---

### 1.4.1.3 Gelación

El punto de gelación de cualquier sistema, es fácil de observar cualitativamente, pero extremadamente difícil de medir analíticamente. Como las partículas del sol crecen y chocan, la condensación ocurre y se forman macropartículas. El sol se convierte en un gel cuando puede soportar una tensión elástica. Esto es típicamente definido como el punto de gelación o tiempo de gelación. No hay una energía de activación que pueda medirse, ni se puede medir con precisión el punto donde el *sol* cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. El cambio es gradual a medida que mas y mas partículas se interconectan entre sí. Las subsecuentes etapas del proceso dependen de la estructura inicial del gel húmedo formado en la reacción durante la gelación (Hench, et al., 1990).

### 1.4.1.4 Secado y calcinación

Para encontrar aplicación práctica, el gel necesita ser secado mediante la extracción cuidadosa de todo el líquido de sus poros. Un posible método de secado de un gel es mediante la simple evaporación del solvente; el gel seco así producido es conocido como un “Xerogel”. La producción de xerogel es extremadamente difícil debido a las fuertes fuerzas capilares producidas por el solvente en la pared del poro: durante la evaporación, que normalmente conduce a la destrucción del gel. Un método alternativo para la producción de geles secos es la extracción supercrítica (o hipercrítica) del solvente. Los geles secos producidos mediante esta técnica son conocidos como “Aerogeles” (Costa, et al., 2007). Generalmente los xerogeles e incluso los aerogeles obtenidos son amorfos, por lo que temperaturas elevadas de calcinación son necesarias para obtener un sólido cristalino; las temperaturas de calcinación pueden ir de 200 °C a los 1000 °C o temperaturas más elevadas dependiendo de la aplicación final de los catalizadores sintetizados. Por otra parte, durante el proceso de calcinación se produce la deshidroxilación, con lo que los compuestos remanentes que estaban unidos químicamente al óxido metálico son removidos produciendo defectos estructurales que dan lugar a los sitios activos del catalizador (Ledezma, 2007).

## 1.5 Técnica Deposición-Precipitación

A finales de los 80´se obtuvo alta actividad catalítica de nanopartículas de oro, soportadas sobre óxidos metálicos para la oxidación de CO, que fue interpretada como la formación



---

de una interfase activa Au/soporte a lo largo del perímetro de las partículas del oro (Haruta M. 2002; Zanella, et al., 2006).

De los diferentes procesos de preparación para obtener nanopartículas de Au soportados sobre óxidos metálicos, el método de deposición-precipitación con urea ha sido reportado como uno de los más eficientes (Zanella, et al., 2005), este método es muy conocido para la preparación de oro soportado sobre Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> (Wu, et al., 2004). Originalmente, el método depósito-precipitación (DP) fue desarrollado por Geus y colaboradores (Cellier, et al., 2007; Hermans, et al., 1979). En el método de DP, el precursor del metal es agregado a una suspensión acuosa del soporte y posteriormente se precipita como un hidróxido al incrementarse el pH. El factor clave de esta preparación es la utilización de urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) como agente precipitante, permite completamente la basificación gradual y homogénea de la solución, evitando el incremento local del pH y la precipitación del hidróxido metálico en la misma (Bautista 2006).



En la preparación de catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>, se debe de tener en cuenta el hecho de que el TiO<sub>2</sub> es un óxido anfótero (punto isoeléctrico IEP=6)(Zanella, et al., 2002). Para el caso del oro sobre Titania, se ha reportado que el método de deposición-precipitación permite la formación de nanopartículas menores a 8 nm (Guzman, et al., 2009).

## 1.6 Fotocatálisis ambiental

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la solución de problemas de índole ambiental se ha incrementado en los últimos años (Brosillon, et al., 2008; Lin, et al., 2008; Guillard, et al., 2004), debido a las importantes ventajas que presenta (Bhatkhande, et al., 2001):

- Completa mineralización de compuestos orgánicos
- No existe problema de disposición final de residuos
- Bajos costos
- Bajas condiciones de temperatura y presión

---

Dentro de los contaminantes a los que se le han aplicado la fotocatalisis se encuentran los siguientes: Monóxido de carbono (Moreau, et al., 2006), Fenol (Sonawane, et al., 2006), monóxido de nitrógeno (Li, et al., 2004; Dalton, et al., 2002; Wu, et al., 2006; Bowering, et al., 2006; Zhang, et al., 2001), p-nitrofenol (Lee, et al., 2005), propano (Meulen, et al., 2007), tricloroetileno (Ku, et al., 2001), 2,4 dinitroanilina (Lopez, et al., 2001), ácido fórmico, ácido oxálico, 4-clorofenol, 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea (Krysa, et al., 2006), también se ha aplicado al tratamiento de microorganismos, como *E.coli* (Christensen, et al., 2003), *Deinococcus geothermalis* (Raulio, et al., 2006).

### 1.6.1 Fotodescomposición de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) como el monóxido de nitrógeno (NO), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), son los principales promotores de la lluvia acida, el smog fotoquímico, el efecto invernadero (Li, et al., 2004; Kikuyama, et al., 2002; Garin, et al., 2001) y como agente reductor en la ozonósfera, con la consecuente destrucción de la capa de ozono (Wu, et al., 2006).

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son peligrosos contaminantes del aire liberados en la atmósfera como resultado de los procesos de combustión (Bowering, et al., 2006). El óxido nítrico, figura 1.7, es un gas incoloro e inodoro, mientras que el bióxido de nitrógeno es un gas café-rojizo con un olor penetrante. Este último es corrosivo para materiales y tóxico para humanos. Otro óxido, el nitroso (N<sub>2</sub>O), se encuentra también presente en la atmósfera, pero es químicamente estable y no afecta la salud humana. Además de ser un precursor de la formación de ozono, el NO<sub>2</sub> tiene sus propios efectos sobre la salud: puede agravar las enfermedades respiratorias crónicas y los síntomas respiratorios en grupos sensibles, como los asmáticos. Entre los efectos agudos podemos incluir el daño a las membranas de las células en el tejido pulmonar y la reducción del paso del aire. Algunos efectos crónicos de la exposición prolongada a niveles suficientemente altos son la necrosis o la muerte celular directa (Molina, et al., 2002).

Los vehículos automotores y las plantas generadoras de energía son dos fuentes principales de emisiones de NO<sub>x</sub>. El NO es el mayor contaminante generado de las reacciones de N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> o de la oxidación de compuestos aminos en la gasolina a altas temperaturas, (Wu, et al., 2006).

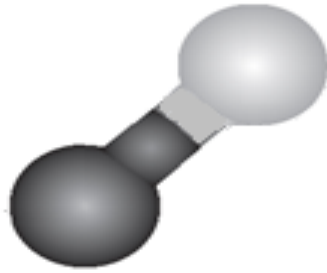
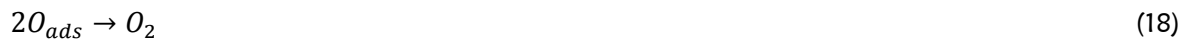


Figura 1.7 Modelo del NO

Para resolver este problema, la remoción fotocatalítica se presenta como una oportunidad para el control de los NOx (Hashimoto, et al., 2001).

Los pasos elementales en la descomposición de NO se pueden presentar de la siguiente forma (Garin, et al., 2001):

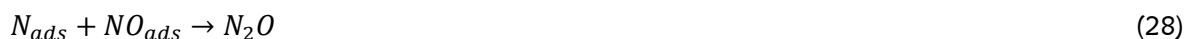


Durante los procesos fotocatalíticos, Bowering propone las siguientes reacciones de descomposición del NO sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> (Bowering, et al., 2006):



Dos posibles mecanismos para la formación de N<sub>2</sub>O son propuestos por (Debeila, et al., 2004):

a) Mecanismo disociativo



b) Mecanismo de dimerización



Otra reacción de la cual puede surgir  $N_2O$  es (Debeila, et al., 2004):



Estudios previos en materia de fotocatalisis de NO son presentados en la tabla 1.1.

Tabla 1. 1 Trabajos relacionados con fotocatalisis de NO en fase gas

| <i>Condiciones Experimentales / Resultados</i>   | <i>Referencia</i>               |
|--|---------------------------------|
| Reactor fotocatalítico de flujo continuo, con una concentración de 909 y 1818 ppm, se utilizó $TiO_2$ (P25 Degussa) calcinado en un rango de temperatura de 100-600 °C, la evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en ausencia y presencia de CO,  | (Bowering <i>et al.</i> , 2006) |
| Formación de $N_2$ de 25% en ausencia de CO y de 65% en presencia del CO.  |                                 |
| Reactor de flujo continuo, utilizándose $TiO_2$ preparados por lo autores, además de doparlo con Cu, V y Cr, la temperatura de reacción fue de 25 °C, con espectro de emisión de 365 nm, y una concentración de NO de 50 ppm, bajo irradiación por un tiempo de 5 horas, reportando actividad, | (Wu <i>et al.</i> , 2006)       |
| Sin especificar porcentaje.  |                                 |
| Reactor fotocatalítico de flujo continuo, con una longitud de 14 cm y un volumen de 18.6 L., se utilizó $TiO_2$ sintetizado por los autores, impregnado sobre el reactor, se utilizó una concentración de 50 ppmv, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 365 nm,                | (Li <i>et al.</i> , 2004)       |
| Conversión de 76.6% en un tiempo de 120 minutos.   |                                 |
| Reactor fotocatalítico, con una volumen de 57 L., se utilizó $TiO_2$ (P25 Degussa), impregnado sobre el reactor, se utilizó una concentración de 200 ppb, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 365 nm,   | (Ao <i>et al.</i> , 2004)       |
| Conversión de 90% en un tiempo de 240 minutos.   |                                 |

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| Reactor fotocatalítico, con un volumen de 57 L., se utilizaron dos muestras diferentes de TiO <sub>2</sub> , se utilizó una concentración entre 10-100 ppm, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 365 nm.  | (Dalton <i>et al.</i> , 2003)    |
| No se reporta porcentaje de conversión en un tiempo de 6 a 48 horas, se reporta formación de nitratos   |                                  |
| Reactor fotocatalítico en flujo, con una longitud de 190 mm, diámetro interno de 10 mm, se utilizaron cinco catalizadores diferentes de TiO <sub>2</sub> , suministrado por la sociedad catalítica de Japon, muestras diferentes de TiO <sub>2</sub> , se utilizó una concentración entre 10 ppm, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 270 nm | (Zhang <i>et al.</i> , 2001)     |
| Conversión de hasta un 50% en un tiempo de 120 minutos.   |                                  |
| Reactor fotocatalítico a flujo continuo, con un diámetro interno de 100 mm, se utilizó una catalizador de TiO <sub>2</sub> , desarrollado por el grupo de trabajo, se utilizó una concentración entre 100 ppm, se utilizó una lámpara de luz negra, no se especifica rango de emisión.  | (Hashimoto <i>et al.</i> , 2001) |
| Conversión de hasta un 92% en un tiempo de 3 horas.   |                                  |

### 1.6.2 Fotodescomposición de metilterbutiléter (MTBE)

La conversión fotocatalítica de una amplia variedad de compuestos orgánicos volátiles (COV's) ha sido objeto de estudio en los últimos años (Zuo, et al., 2006), los alcanos, alquenos, aromáticos y oxigenantes, son los contaminantes más comunes encontrados en sistemas de fase-líquido y fase-gas, muchos de estos compuestos no son solo irritantes, sino también son contaminantes tóxicos y peligrosos (Wu, et al., 2004), son usados ampliamente en las industria química (Ou, et al., 2007) en actividades domésticas (Kim, et al., 2002) y son los mayores contribuyentes a la contaminación del aire (Gennequin, et al., 2007).

Para incrementar el octano de la gasolina se agregan aditivos antidetonantes, como son el tetraetilo de plomo, el tricarbonilo de metilciclopentadienil manganeso y los oxigenantes. Al restringir a principios de la década de los años ochenta el uso de plomo como aditivo antidetonante en la gasolina, las refinerías estadounidenses se vieron obligadas a usar sustancias oxigenantes con el propósito de resarcir la reducción en el número de octano (Garfias, et al., 2003). En el Valle de México se recurrió al uso generalizado del MTBE en el invierno de 1989-1990, con la idea de disminuir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos y consecuentemente los niveles de ozono. Se manifestó posteriormente que la adición de MTBE a la gasolina ha contribuido a reducir el nivel de partículas menores de 10 micras. En México se oxigenan las gasolinas Pemex-Magna y Pemex-Premium con MTBE que fue considerado como el compuesto oxigenante más viable económicamente (se agrega en concentraciones de 11 a 15% por volumen a la gasolina)(Garfias, et al., 2003). El

---

MTBE es un compuesto orgánico oxigenado preparado con base en metanol e isobutileno, Figura 1.8. (Lesser-Carrillo, 2006).

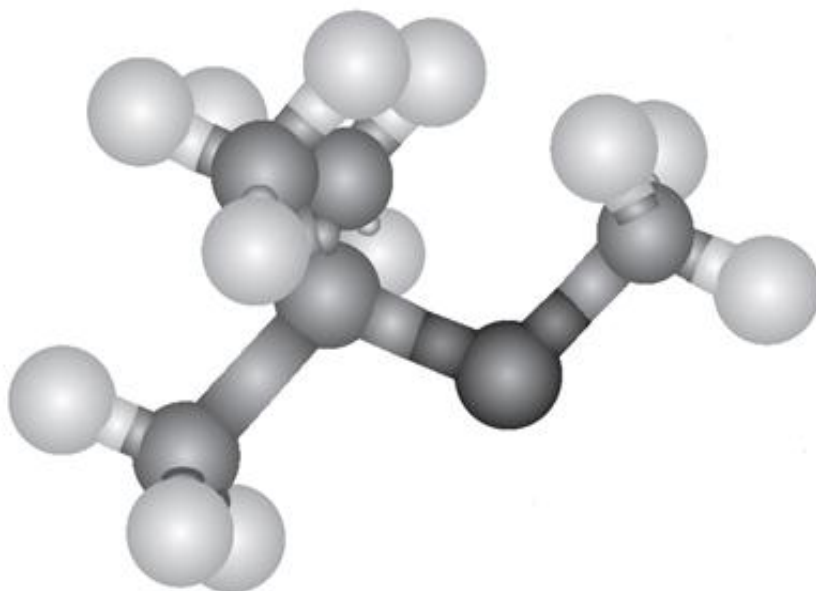
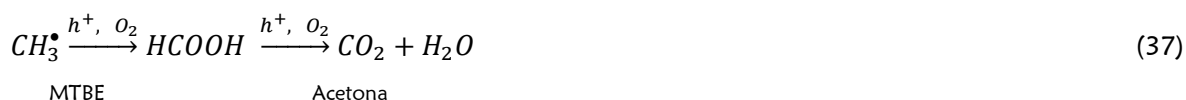
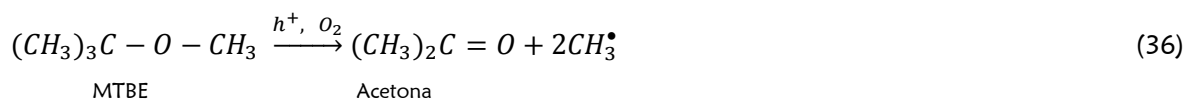
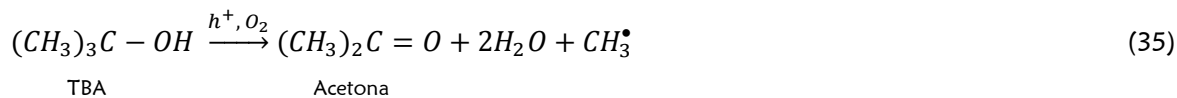


Figura 1.8 Modelo del MTBE (Lesser-Carrillo, 2006)

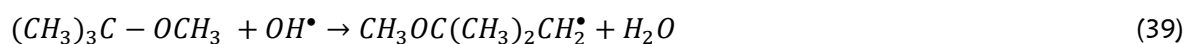
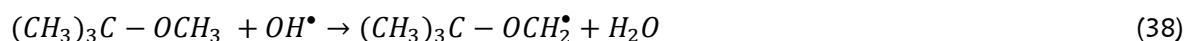
El MTBE es un contaminante común de un significado ambiental importante que se ha convertido en una cuestión relevante en los últimos años (Orlov, et al., 2007), es clasificado como cancerígeno para los humanos (Zang, et al., 2006) (Galanos, et al., 2002) (Aikaterini, et al., 2008)(Zang, et al., 2006).

Como resultado del MTBE contenido en la gasolina, en la tropósfera se encuentran concentraciones presentes de  $10 \text{ mg/m}^3$  (Aikaterini, et al., 2008). La preocupación actual relacionada con los oxigenantes se adscribe a la contaminación de algunos acuíferos debido principalmente a fugas de gasolina reformulada con MTBE proveniente de tanques subterráneos y de la tubería de distribución asociada. (Garfias, et al., 2003). Un hallazgo común en derrames de gasolina es que el MTBE se extiende a distancias mayores que el resto de los compuestos de la gasolina (BTEX) (Lesser-Carrillo, 2006). Otro de sus mayores problemáticas, es su alta solubilidad en el agua.

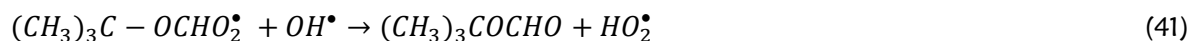
Durante los procesos fotocatalíticos, Preis propone las siguientes reacciones de fotodescomposición del MTBE (Preis, et al., 2005):



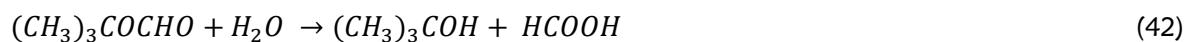
De acuerdo a Park sobre la superficie del  $TiO_2$  se llevan a cabo las siguientes reacciones (Park, et al., 2003):



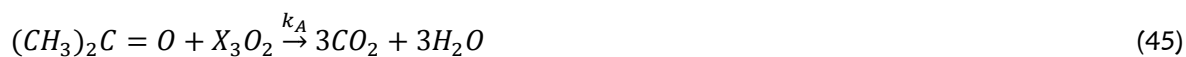
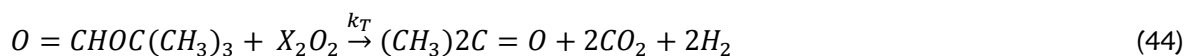
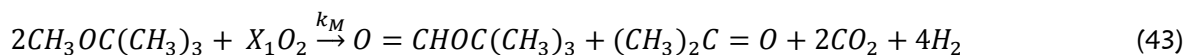
El radical producido en la ecuación 36 reacciona con el oxígeno y entonces un radical hidroxilo produce TBF como se muestra en las ecuaciones 40-41.



TBA y el ácido fórmico se producen por la reacción entre el TBF y el  $H_2O$ , ecuación 42.



Boulamanti (Boulamanti, et al., 2008) propone las siguientes reacciones:



Un número limitado de estudios fotocatalíticos se han llevado a cabo en fase gaseosa sobre MTBE, los cuales son resumidos en la tabla 1.2.

Tabla 1. 2 Trabajos relacionados con fotocatalisis de MTBE en fase gas

| <i>Descripción del trabajo</i>  | <i>Referencia</i>                 |
|---|-----------------------------------|
| Reactor fotocatalítico anular, con diámetro interno de 23 mm y volumen de 20 ml., la reacción se lleva a cabo a flujo continuo con una concentración de 2100 ppm y una relación de 17.5% O <sub>2</sub> (v/v), se utilizó TiO <sub>2</sub> (P25 Degussa) impregnado en el reactor a una temperatura de 50 °C, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 254 nm | (Boulomanti <i>et al.</i> , 2008) |
| Conversión de 99.9% en 77 segundos de exposición.   |                                   |
| Impregnación interna de un reactor de 140 cm de longitud con diámetro interno de 4 mm en forma espiral, utilizándose TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) y TiO <sub>2</sub> dopado con Cu, se utilizaron 4 lámparas de 15 W, y la temperatura de reacción fue de 35 °C, con espectro de emisión de 365 nm  | (Araña <i>et al.</i> , 2008)      |
| El mejor resultado es 74% de remoción después de 300 minutos de exposición.   |                                   |
| Reactor fotocatalítico anular, con diámetro interno de 32 mm y volumen de 0.105 litros, la reacción se lleva a cabo a flujo continuo de 3.5 l/min, con una concentración de 20-300 ppm, se utilizó TiO <sub>2</sub> impregnado en el reactor a una temperatura de reacción se llevó a cabo de 333-453 K, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 365 nm      | (Preis <i>et al.</i> , 2005)      |
| Conversión de 50% en 150 minutos de exposición.   |                                   |
| Reactor fotocatalítico tubular, con diámetro interno de 4.4 cm y volumen de 0.630 ml, con una concentración de 100-1000 ppm, se utilizó TiO <sub>2</sub> (P25 Degussa) impregnado en el reactor, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 365 nm  | (Park <i>et al.</i> , 2003)       |
| Conversión de 100% en 180 minutos de exposición.  |                                   |
| Reactor fotocatalítico, con una longitud de 19.5 cm y un volumen de 20 ml, con una concentración de 500 ppm, se utilizó TiO <sub>2</sub> , desarrollado por los autores, impregnado en el reactor, se utilizó una lámpara con un espectro de emisión de 254 nm.   | (Galanos <i>et al.</i> , 2003)    |
| Conversión de 95% en 2.2 minutos como tiempo de residencia.   |                                   |

El alto nivel de contaminantes gaseosos en la atmósfera plantea la necesidad de encontrar respuestas tecnológicas que promuevan el control de los mismos, por lo tanto, existe un amplio campo de investigación y desarrollo de materiales nanoestructurados Au/TiO<sub>2</sub> para ser empleados en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, que promuevan la minimización de efectos que tienen los contaminantes atmosféricos, principalmente del monóxido de nitrógeno y el metilterbutiléter, precursores del ozono troposférico, tanto en la salud de las



---

---

personas, como en los impactos al medio ambiente y lograr con esto un impacto positivo en la degradación de dichos contaminantes.

Aunque existen reportes de desarrollos de materiales que utilizan oro soportado en titania, en este trabajo se plantea el uso de técnicas como sol gel y deposición-precipitación para la mejora de las propiedades del fotocatalizador. Una de las mejoras esperadas de los materiales que se obtendrán es ampliar la absorción de luz para la reacción de fotocatálisis en el rango de la luz solar, facilitando la implementación de dispositivos a menores costos. Por otro lado, con éstas técnicas de síntesis se espera aumentar el área superficial del soporte, así como disminuir el tamaño de partícula metálico de oro manteniendo la fase anatasa. La modificación de estos parámetros redundará en una mayor conversión de contaminante, incrementando la superficie de contacto gas-sólido.

---

---

## HIPÓTESIS

El dióxido de titanio dopado con oro ( $\text{Au/TiO}_2$ ) obtenido por el método Sol-Gel, expuestos a radiaciones UV favorece la fotodescomposición de monóxido de nitrógeno y metilterbutiléter a productos inocuos.

## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar materiales nanoestructurados de oro y titania ( $\text{Au/TiO}_2$ ), e investigar sus propiedades fotocatalíticas, en la reacción de fotodescomposición de monóxido de nitrógeno y MTBE, precursores de ozono troposférico.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Síntesis de materiales nanoestructurados de  $\text{Au/TiO}_2$ , por el método Sol-Gel y Deposición-Precipitación.
- 2.- Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados, evaluando las propiedades, texturales, estructurales y morfológicas, mediante técnicas de: difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de transmisión (MET), termogravimetría (TGA), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).
- 3.- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en la descomposición de monóxido de nitrógeno y MTBE, en fase gaseosa, para la transformación a productos inocuos de estos gases, precursores del ozono troposférico.

---

## Capítulo II

# Metodología Experimental

## CAPITULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de los catalizadores

#### 2.1.1 Síntesis de fotocatalizadores de $\text{TiO}_2$ mediante método Sol-Gel

La síntesis del catalizador se efectuó por el método Sol-Gel, como se muestra en las figuras 2.1 y 2.2. El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente forma, el tetraisopropóxido de titanio  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (Aldrich 377996) el Alcohol 2-propanol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  (J. T. Baker 908403) y agua desionizada, se mantuvieron en agitación constante a 200 RPM y reflujo a  $70^\circ\text{C}$ . Para mantener la reacción a un pH 3 se utilizó ácido clorhídrico HCl (J.T.Baker 953505) como catalizador de hidrólisis, esta reacción se efectuó por un periodo de 72 horas. El material resultante se secó a  $70^\circ\text{C}$  en vacío por un periodo de 12 horas, posteriormente el material se calcinó a  $300^\circ\text{C}$  durante un periodo de 4.5 horas, en horno marca Fisher Scientific, figura 2.3.

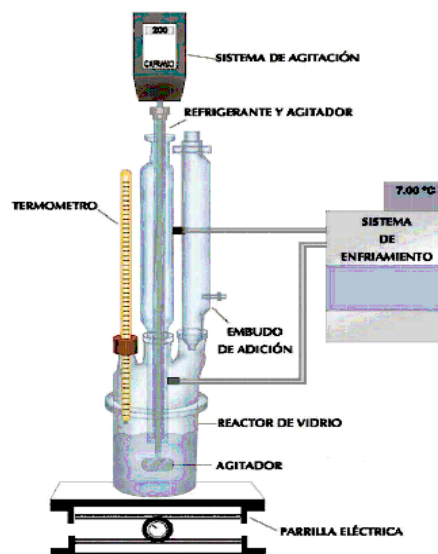


Figura 2.1 Sistema de síntesis Sol-Gel

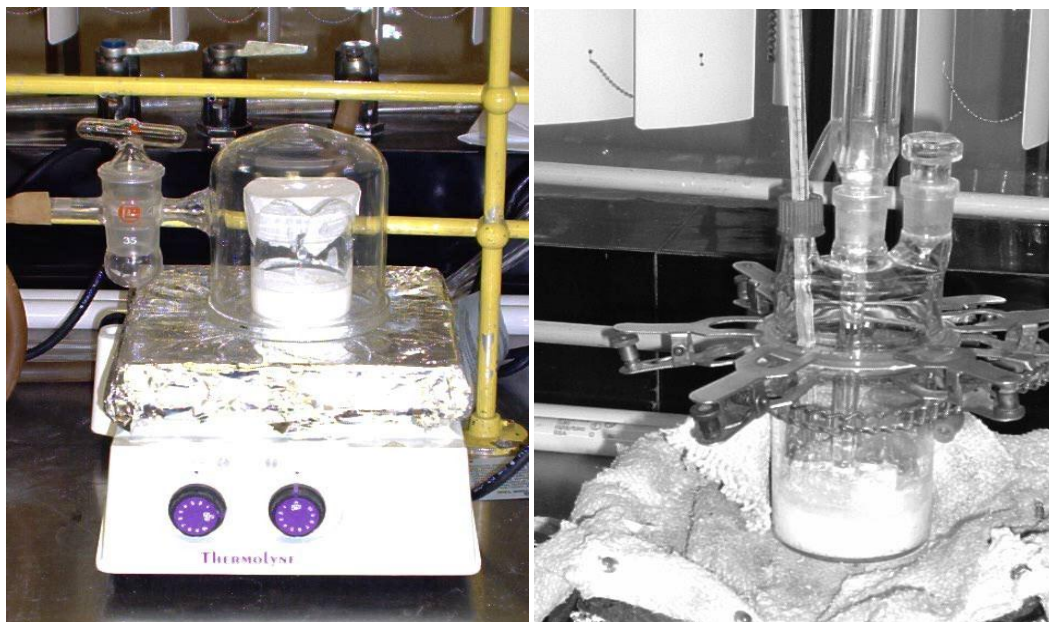


Figura 2.2 Sistema de síntesis Sol-Gel

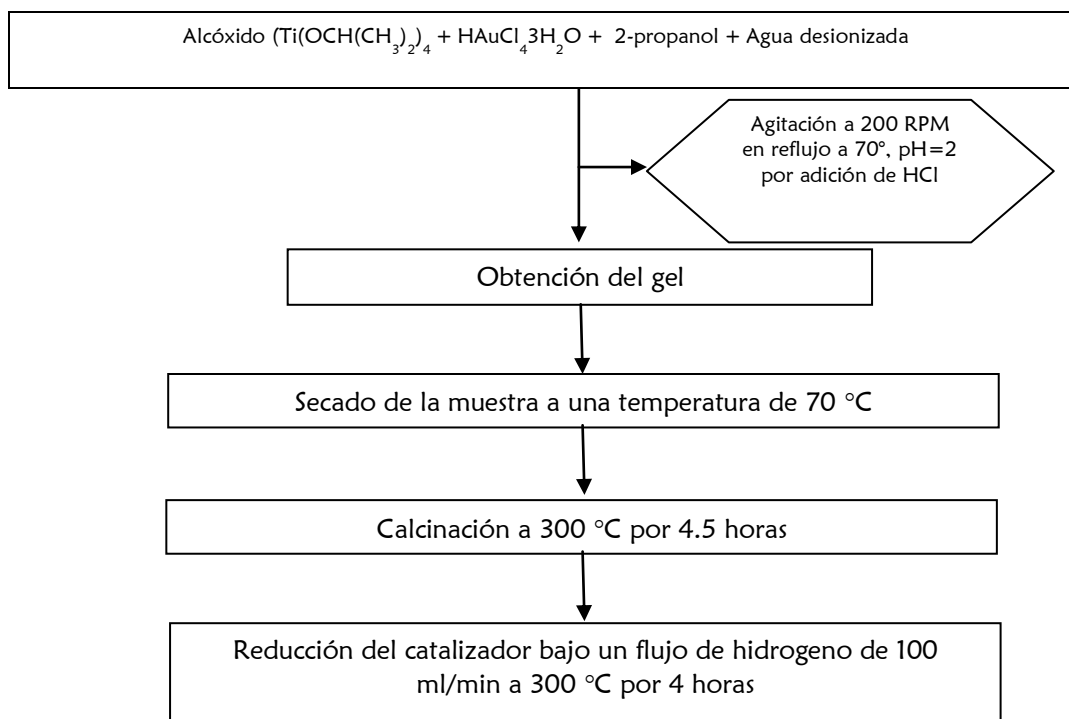


Figura 2.3 Diagrama de preparación de  $\text{TiO}_2$  por el método Sol-Gel

## 2.1.2 Síntesis de fotocatalizadores Au/TiO<sub>2</sub> mediante el método Sol-Gel

La síntesis de los catalizadores se efectuó por el método Sol-Gel, el procedimiento se llevó a cabo de la siguiente forma: el tetraisopropóxido de titanio Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (Aldrich 377996), ácido tetracloroáurico III HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O (Aldrich G4022), Alcohol 2-propanol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (J. T. Baker 908403) y agua desionizada, se mantuvieron en agitación constante a 200 RPM y reflujo a 70 °C, para mantener la reacción a un pH 3 se utilizó ácido clorhídrico HCl (J.T.Baker 953505) como catalizador de hidrólisis. Esta reacción se efectuó por un periodo de 72 horas, el porcentaje de oro en peso calculado fue de 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 3.0 % respectivamente. El material resultante se secó a 70 °C en vacío por un periodo de 12 horas, posteriormente el material se calcinó a 300 °C durante un periodo de 4.5 horas, en horno marca Fisher Scientific, la reducción del metal se llevó a cabo mediante un flujo de hidrógeno a 100 ml/min con una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 300 °C, manteniéndose a esta temperatura por 4 horas, figura 2.4.

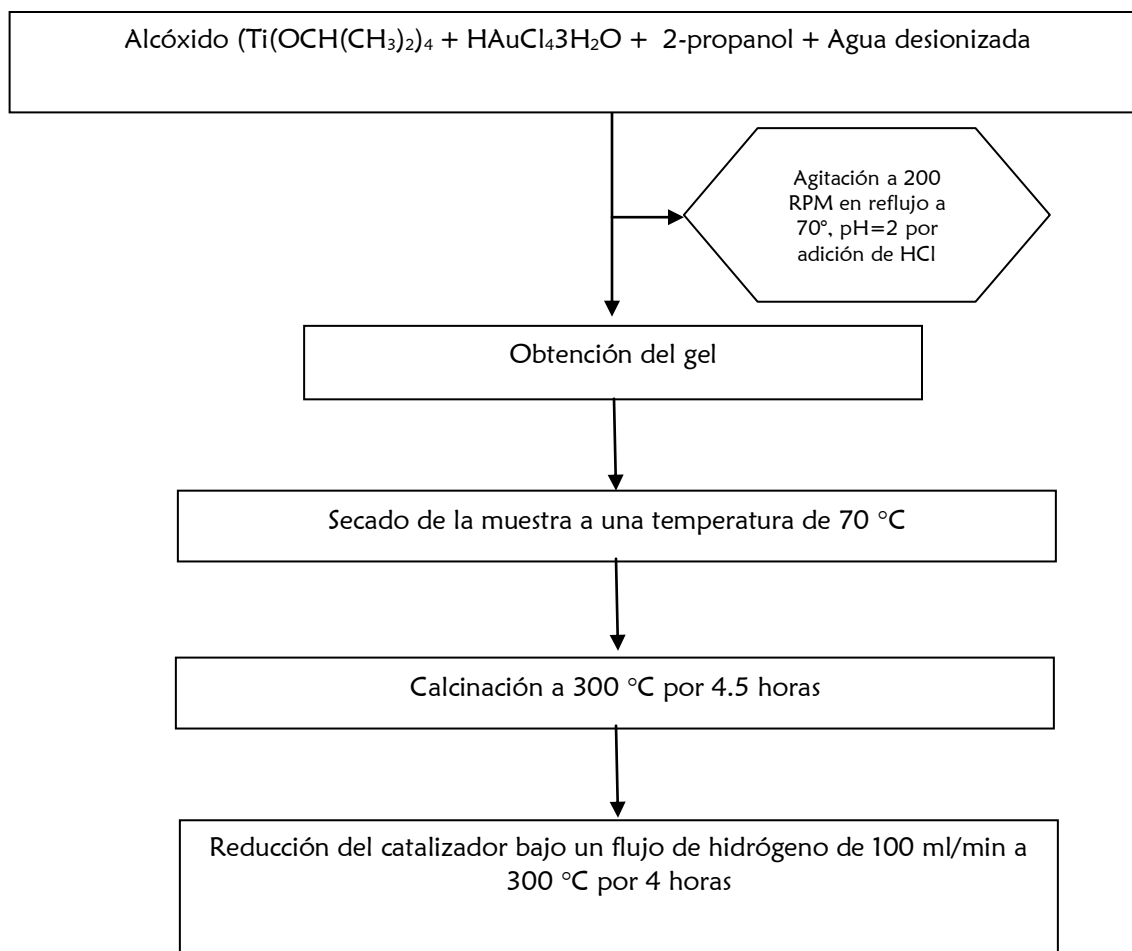


Figura 2.4 Diagrama de preparación de Au/TiO<sub>2</sub> por el método Sol-Gel

### 2.1.3 Síntesis de fotocatalizadores Au-TiO<sub>2</sub> mediante deposición-precipitación

La deposición del oro en el soporte TiO<sub>2</sub> fue realizada por el método de la deposición-precipitación usando la urea. El soporte de TiO<sub>2</sub> fue secado previamente en aire a 100 °C por 24 horas y sintetizado como se describe en el punto 2.1.1. El soporte TiO<sub>2</sub> fue mezclado con una solución que contenía HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O (Aldrich G4022) (4.2 X 10<sup>-3</sup> M), urea (0.42 M) y 10 ml de agua destilada. El pH inicial era ≈2. La suspensión fue calentada a 80 °C y fue mantenida bajo agitación constante por 16 horas, durante este tiempo y a esta temperatura se llevó a cabo la descomposición progresiva de la urea en la solución liberando iones OH<sup>-</sup> con lo que se aumentó gradualmente el pH medio hasta un valor de 8. Este método hace posible la precipitación lenta de hidróxidos sobre el soporte, y evita un aumento rápido del pH, que podría inducir la precipitación en la solución, figura 2.5. Después de la deposición del oro sobre TiO<sub>2</sub>, los sólidos fueron separados de la solución precursora por medio de centrifugación a 10000 rpm por 15 minutos y se llevó a cabo el lavado del material con agua destilada, este procedimiento se llevó a cabo 4 veces, posteriormente, se secó el material en vacío a una temperatura de 80 °C por 2 horas. Los catalizadores fueron reducidos bajo flujo de hidrógeno (100 ml/min) a 300 °C por 4 horas. El contenido de oro en los catalizadores fue de 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 3.0 % peso, respectivamente, los catalizadores fueron preparados en la ausencia de luz, figura 2.6.

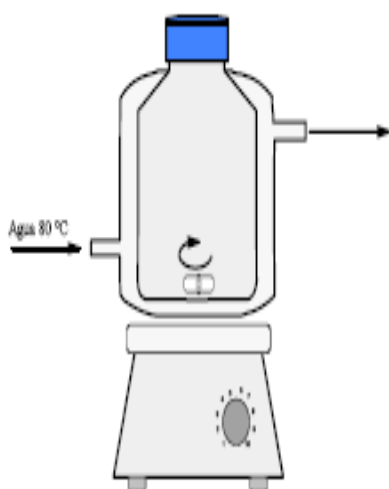


Figura 2.5 Reactor empleado en la técnica deposición - precipitación

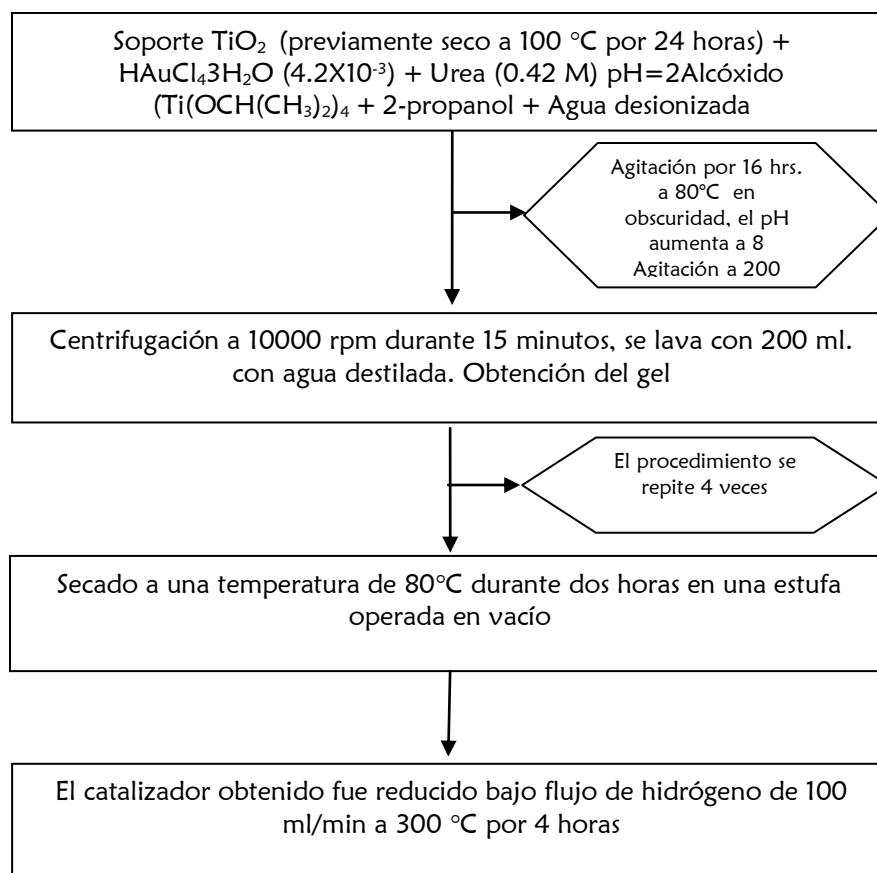


Figura 2.6 Diagrama de preparación de Au/TiO<sub>2</sub> por el método deposición - precipitación

## 2.2 Caracterización de los catalizadores

### 2.2.1 Propiedades texturales

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más ampliamente utilizado para la calcular el área específica de materiales sólidos, y que está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (46)$$

Donde:

W= Peso del gas adsorbido a una presión relativa.

P/P<sub>0</sub> y W<sub>m</sub>= Peso del adsorbato que constituye una monocapa que cubre la superficie.



---

El término C es la constante BET, que está relacionada con la energía de la adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato (Quantachrome).

La determinación del área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro se realizó mediante la fisisorción de nitrógeno, en un equipo Micrometrics ASAP-2000. El área específica fue determinada por el método BET mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los datos de adsorción del gas se miden en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ( $P/P_0 = 1$ ), donde P es la presión del adsorbato en equilibrio y  $P_0$  es la presión saturada en el equilibrio. El volumen y distribución de tamaño de poro, se calculó a partir de las isotermas BET aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

### 2.2.1.1 Determinación del radio medio de partícula

Teniendo en cuenta que la densidad del dióxido de titanio es de  $3.5\text{ g/cm}^3$ , se puede calcular el tamaño medio de partícula de dióxido de titanio en seco, utilizando su valor de área específica. Para obtener una primer aproximación del valor del tamaño medio de partículas, se realizan varias suposiciones básicas y muy simplificadas, que consisten en que todas las partículas de la muestra sean iguales (monodispersas), esféricas y de rugosidad nula (Fernández, 2003). La relación es la siguiente:

$$a = \frac{3}{S_e \cdot \rho_p} \quad (47)$$

donde:

$S_e$  = área específica

$\rho_p$  = densidad de la partícula

a = radio medio de la partícula

## 2.2.2 Espectroscopía ultravioleta-visible

El espectro de reflectancia difusa de los catalizadores fue obtenido con un espectrofotómetro Cary V Varian acoplado a una esfera integradora para estudios de reflectancia difusa. Se corrió la muestra con una longitud de onda de 200 a 900 nm.

Los valores de la banda gap fueron calculados usando los espectros UV-Vis y la siguiente ecuación (Sánchez, et al., 1995):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (48)$$

donde:

$\alpha$  = coeficiente de absorción

$h\nu$  = energía del fotón

$m=1$  para una transición directa entre bandas

si  $\alpha(h\nu) = 0$ , despejando  $E_g$  tenemos que:

$$0 = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (49)$$

$$0 = A^2(h\nu - E_g) \quad (50)$$

$$\frac{0}{A^2} = h\nu - E_g \quad (51)$$

$$E_g = h\nu \quad (52)$$

Si  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ; sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (53)$$

Donde:

$h$  = es la constante Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J s)

$c$  = velocidad de la luz ( $2.998 \times 10^8$  m $^{s^{-1}}$ )

En la práctica, para obtener el valor de  $\lambda$  se hace la extrapolación de una línea recta hacia el eje de las abscisas cuando ésta pase a través de los puntos cuando hay un punto de inflexión en la absorbancia. Cuando la extrapolación coincide con el eje de las abscisas, que

---

---

pasa por los puntos experimentales, donde la pendiente de la absorbancia es muy pronunciada, hacia el eje de las abscisas  $\alpha=0$  y así se determina el valor de  $\lambda$ .

Para obtener el valor  $\lambda$  se realiza una regresión lineal con el programa ORIGIN en el intervalo donde se traza la línea en el espectro y tiene la siguiente forma:

$$\text{absorbancia} = a + b\lambda \quad (54)$$

Si absorbancia = 0

$$0 = a + b\lambda \quad (55)$$

$$b\lambda = -a \quad (56)$$

$$\lambda = -\frac{a}{b} \quad (57)$$

Sustituyendo  $\lambda$  en  $E_g$  se obtiene:

$$E_g = \frac{hc}{\left(-\frac{a}{b}\right)} \quad (58)$$

Para obtener  $E_g$  en electron volts (eV)

$$E_g = \frac{1240}{\left(-\frac{a}{b}\right)} \quad (59)$$

Para obtener el valor de  $E_g$  de los catalizadores sol-gel de  $\text{TiO}_2$  se graficó  $(h\nu)^2\alpha^2$  contra  $h\nu$ , y se calculó la energía de banda prohibida por la extrapolación con el eje horizontal.

### 2.2.3 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvo en un equipo STA 409 PC LUXX de NETZSCH. Las muestras frescas se colocaron en un portamuestra de alúmina, llevándose a cabo un barrido de temperatura, iniciando en 20 hasta 400 °C, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  seco (20 ml/s) a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

#### 2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> calcinados a 300 °C se llevaron a cabo con un equipo SIEMENS 500, usando radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{nm}$ ), con un paso de  $2\theta$  de 0.03°, con tubo de ánodo de cobre y un software integrado, DIFRACT/AT, con lo cual se identificaron los componentes de cada catalizador.

Por aproximación se obtuvo el tamaño promedio de cristalito mediante la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (60)$$

Donde:

D= Dimensión cristalina media normal a los planos difractados

K= Constante

$\lambda$ = Longitud de onda de los rayos X

$\beta$ = Ancho del pico a la altura máxima media (FWHM)

$\theta$ = Angulo de Bragg

#### 2.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La preparación de las muestras, para determinar el tamaño de partícula, se llevó a cabo por la técnica de réplica que consiste en moler aproximadamente 250 mg de la muestra en etanol, se aplica sobre una mica en un porta objetos, se le deposita una película de grafito en una evaporadora al vacío, con la cara hacia arriba se suspende en ácido fluorhídrico 3 % vol. de concentración.

La Microscopia Electrónica de Transmisión se llevó a cabo en un equipo JEM-2200FS equipado con las siguientes características: Voltaje de aceleración: 200 kV, filamento de emisión de campo tipo Schottky, resolución punto a punto: 0.19 nm, límite de información: < 0.10 nm, resolución en STEM: 0.1 nm, coeficiente de aberración cromática: 1.1 mm, detector HAADF STEM.

## 2.3 Evaluación fotocatalítica

### 2.3.1 Sistema de evaluación fotocatalítica

La evaluación de la actividad fotocatalítica se efectuó “*in situ*”, en un espectrofotómetro, el sistema se compone de una celda de reacción, la cual presenta en los extremos ventanas de bromuro de potasio, que permiten el paso de la luz infrarroja del equipo Bruker IFS66V/s, una ventana se remueve para poder introducir el catalizador, para el control de los gases se cuenta con dos válvulas, como se muestra en la Figura 2.7.

El seguimiento de la evaluación fotocatalítica, se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo en el equipo Bruker IFS66V/s, Figura 2.8, en el cual se empleó un detector MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio), de alta sensibilidad, a una resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  y longitud de paso óptico de 25 cm, todo esto con el sistema electrónico en vacío y la zona de análisis en purga, se le hizo vacío a la celda mediante un sistema de bombas, el cual permitió tanto realizar el vacío de la celda, como el llenado de la misma de forma controlada.



Figura 2.7 Sistema de evaluación fotocatalítica del equipo Bruker IFS66v/s

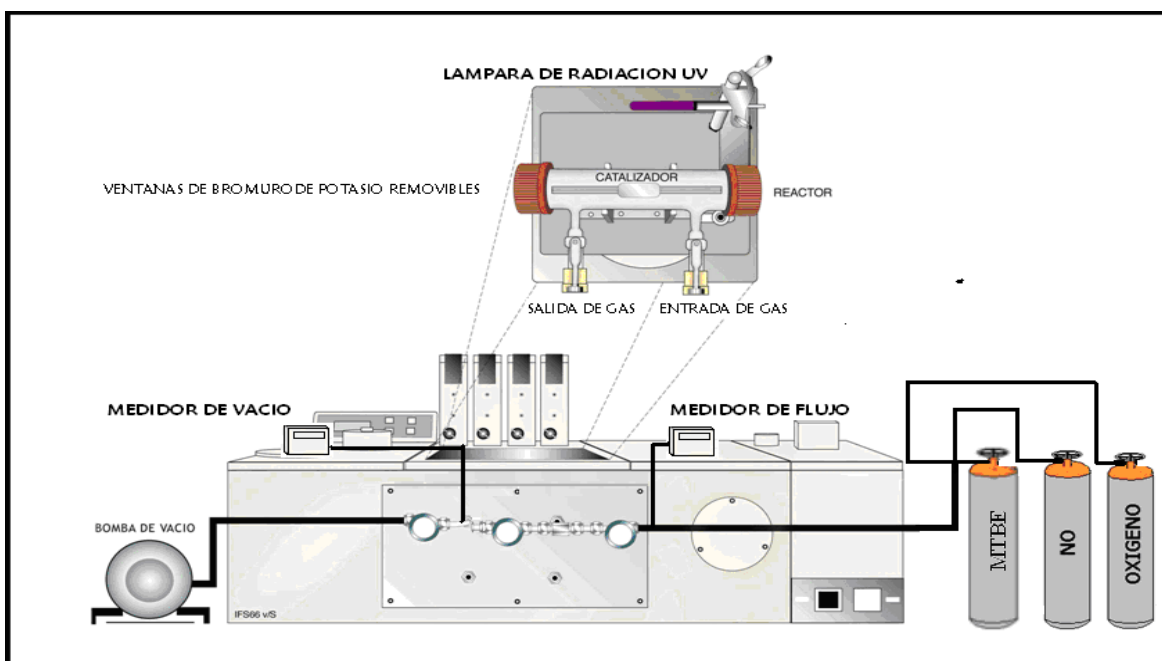


Figura 2.8 Sistema de evaluación fotocatalítica del equipo Bruker IFS66v/s

Se efectuaron pruebas de “blanco”, con las mismas condiciones con las que se evaluaron los catalizadores, todas estas pruebas se llevaron a cabo por un periodo de una hora, las pruebas de “blanco” fueron las siguientes:

Prueba 1. Cerrado hermético de la celda, mediante el monitoreo del monóxido de nitrógeno, mediante FTIR con mediciones periódicas, sin catalizador y sin luz ultravioleta.

Prueba 2. Monitoreo mediante FTIR con mediciones periódicas del monóxido de nitrógeno en presencia de catalizador, sin luz ultravioleta.

Prueba 3. Monitoreo mediante FTIR con mediciones periódicas del monóxido de nitrógeno sin catalizador y con luz ultravioleta.

Prueba 4. Cerrado hermético de la celda, mediante el monitoreo del MTBE, mediante FTIR con mediciones periódicas, sin catalizador y sin luz ultravioleta.

Prueba 5. Monitoreo mediante FTIR con mediciones periódicas del MTBE en presencia de catalizador, sin luz ultravioleta.

Prueba 6. Monitoreo mediante FTIR con mediciones periódicas del MTBE sin catalizador y con luz ultravioleta.

Una vez efectuadas las pruebas de “blanco”, se llevaron a cabo las evaluaciones fotocatalíticas, por un periodo de 1 hora de irradiación con luz ultravioleta, bajo las condiciones indicadas en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1 Condiciones de operación en la fotodescomposición de NO y MTBE

| Parámetros de operación          | Condiciones de operación |
|----------------------------------|--------------------------|
| Presión de operación             | Atmosférica              |
| Carga de catalizador             | 100 mg                   |
| Concentración de reactivo (NO)   | 50 ppm                   |
| Concentración de reactivo (MTBE) | 150 ppm                  |
| Volumen                          | 230 cm <sup>3</sup>      |
| Temperatura de reacción          | Ambiente                 |
| Tiempo de reacción               | 1 hr                     |

La matriz experimental se muestra en la Tabla 2.2, en esta tabla se puede observar que se efectuaron una serie de tres experimentos para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Tabla 2.2 Matriz experimental

| Catalizador   | No. de experimentos |
|---|---------------------|
| TiO <sub>2</sub> sol-gel  | 3                   |
| Au-TiO <sub>2</sub> 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 3.0 % sol-gel                  | 3                   |
| Au/TiO <sub>2</sub> 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 3.0 % deposición-precipitación | 3                   |

### 2.3.2 Evaluación de monóxido de nitrógeno

En la evaluación del monóxido de nitrógeno por FTIR se analizaron las posibles formaciones de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O como productos de la transformación química, para este análisis se tienen las bandas de detección para los óxidos de nitrógeno en espectroscopía de

infrarrojo, los cuales se presentan en la tabla 2.3. El espectro para monóxido de nitrógeno se presenta en la figura 2.9.

Tabla 2.3 Bandas de detección de NOx y subproductos por espectroscopia

| Compuesto                                    | Bandas de detección (cm <sup>-1</sup> ) |
|--|---|
| <i>Oxido nítrico (NO)</i>                    | <i>Arreglo de líneas 1780-1950</i>      |
| <i>Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>)</i> | <i>1607</i>                             |
| <i>Oxido nitroso (N<sub>2</sub>O)</i>        | <i>2225</i>                             |
| <i>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>            | <i>1750, 1260</i>                       |
| <i>N<sub>2</sub>O<sub>3-5</sub></i>          | <i>1687, 1295, 975</i>                  |
| <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -as</i>        | <i>1832, 1652, 1305, 773</i>            |

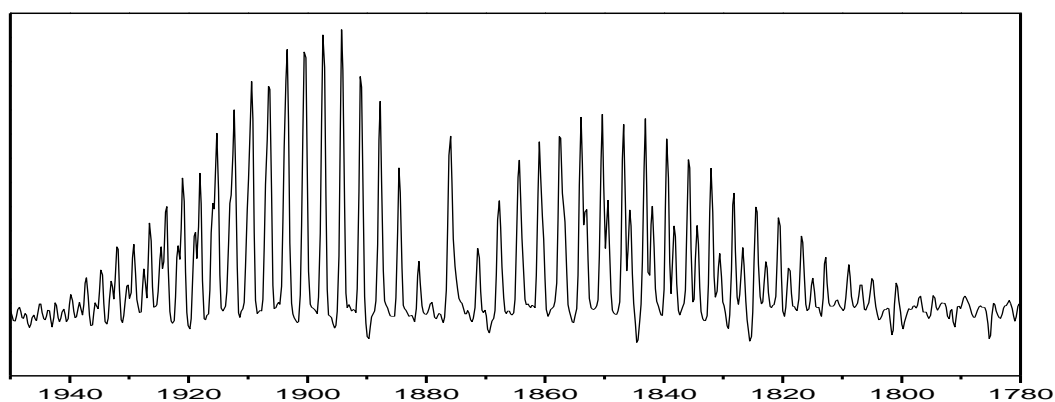


Figura 2.9 Espectro de infrarrojo de monóxido de nitrógeno.

### 2.3.3 Evaluación de metilterbutiléter

En la evaluación de metilterbutiléter por FTIR se analizaron las posibles formaciones de acetona, tertbutilformato y bióxido de carbono como productos de la transformación química. Para este análisis se tienen las bandas de detección para los subproductos del metilterbutiléter en espectroscopía de infrarrojo, los cuales se presentan en la tabla 2.4, el espectro para el MTBE se indica en la Figura 2.10.



Tabla 2.4 Bandas de detección de MTBE y subproductos por espectroscopia

| Compuesto   | Bandas de detección<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|--|
| <i>Metiliterbutileter (Metiliterbutiléter)</i><br><i>(MTBE)</i> | 2986, 3015                                 |
| C-H   | 1380                                       |
| -C-H  | 1371                                       |
| Tert-butyl  | 1208                                       |
| C-O-C   | 1092                                       |
| O-CH <sub>3</sub>   |  |
| <i>Acetona</i>  |  |
| C-C   | 1216                                       |
| <i>Tert-butyl formato (Terbutil Formato)(TBF)</i>               | 1752                                       |
| C=O   |  |
| <i>Bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</i>                      | 2341, 2361                                 |

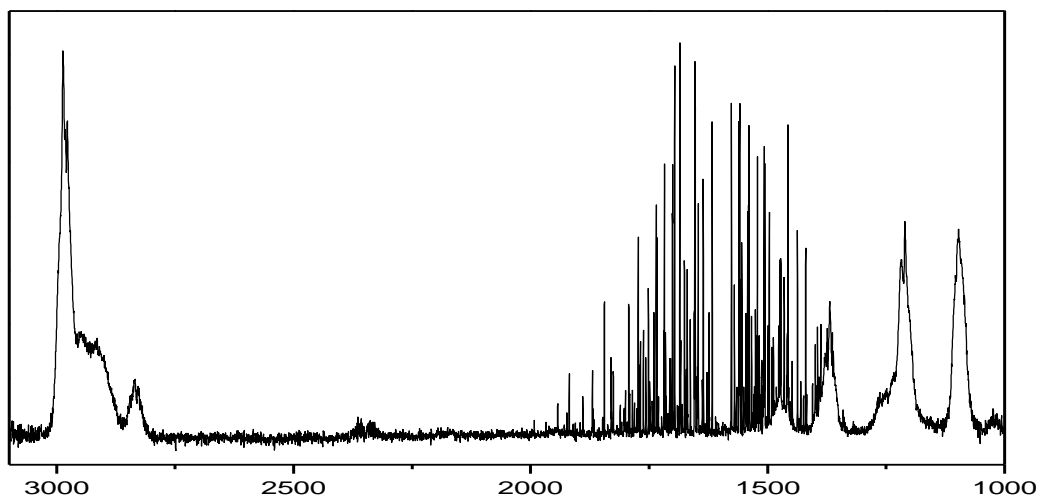


Figura 2.10 Espectro de infrarrojo del MTBE.

---

### 2.3.4 Obtención del grado de conversión

El grado de conversión ( $X_A$  ó  $NO_{conv}$ ) se define mediante la relación de ppm transformados y el número de ppm alimentados. La conversión fue calculada a régimen estable, mediante la siguiente expresión:

$$NO_{conv} = \frac{((NO)_A - (NO)_S)}{((NO)_A * 100)} \quad (61)$$

Donde:

A = Alimentado  
S = salida del reactor

---

## Capítulo III

### Resultados y discusión

## CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis de la síntesis de los fotocatalizadores

El producto de la síntesis de los materiales obtenidos, mediante la técnica sol-gel, fue un polvo fino blanco, que presenta gran uniformidad después del proceso de secado y del proceso de calcinación.

Para el caso de los materiales impregnados con oro se obtuvieron coloraciones amarillas, que se transformaron en moradas, esto debido al estado de oxidación, después de la activación de los materiales mediante flujos de hidrógeno y a una temperatura de 300 °C, tanto para los catalizadores obtenidos mediante sol-gel, como los obtenidos por deposición-precipitación. Los catalizadores obtenidos siguen la nomenclatura de acuerdo a la clasificación que se muestran en las tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 Nomenclatura de catalizadores Sol-Gel

| Clave    | Catalizador              | Alcóxido + alcohol + metal   |
|----------|--------------------------|--|
| (SG-0)   | TiO <sub>2</sub>         | Tetraisopropóxido + 2 propanol   |
| (SG-0.5) | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (SG-1.0) | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (SG-3.0) | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |

Tabla 3.2 Nomenclatura de catalizadores por deposición-precipitación

| Clave    | Catalizador              | Alcóxido + alcohol + metal   |
|----------|--------------------------|--|
| (DP-1.0) | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (DP-3.0) | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (DP-0.3) | Au/TiO <sub>2</sub> 0.3% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (DP-0.5) | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |
| (DP-0.7) | Au/TiO <sub>2</sub> 0.7% | Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O |

## 3.2 Análisis de la caracterización de los fotocatalizadores

### 3.2.1 Análisis textural

#### 3.2.1.1 Área específica

En la tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos del área superficial (AS), volumen de poro (VP) y diámetro de poro promedio (DPP). De acuerdo a los resultados obtenidos, el material base JGO5, presenta la mayor área superficial, en comparación con los materiales obtenidos bajo la técnica sol-gel, los cuales presentan disminución cuando se agrega una mayor cantidad de oro en su síntesis. En lo que respecta a los materiales obtenidos mediante la técnica de deposición-precipitación, el área superficial se mantiene casi constante, es importante subrayar que todos los materiales se calcinaron a la misma temperatura 300°.

Tabla 3.3 Resultados de análisis textural

| Clave  | Catalizador              | AS<br>(m <sup>2</sup> /g) | VP<br>(cc/g) | DPP<br>(Å) |
|--------|--------------------------|---------------------------|--------------|------------|
| SG-0   | TiO <sub>2</sub>         | 161                       | 0.451        | 55.5       |
| SG-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 129                       | 0.222        | 48.6       |
| SG-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 114                       | 0.178        | 48.5       |
| SG-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 100                       | 0.163        | 48.4       |
| DP-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 161                       | 0.404        | 56         |
| DP-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 155                       | 0.379        | 65.1       |
| DP-0.3 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.3% | 157                       | 0.361        | 126.1      |
| DP-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 158                       | 0.368        | 125.3      |
| DP-0.7 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.7% | 156                       | 0.349        | 62.3       |

De los resultados de las áreas superficiales obtenidas, se puede obtener el diámetro medio de partícula para el TiO<sub>2</sub>, de acuerdo a la ecuación 47, estos resultados nos muestran que en promedio se obtienen promedios de partícula del orden de 15 nm, para los materiales obtenidos mediante la técnica sol-gel, mientras que para los materiales obtenidos mediante la técnica de deposición-precipitación se obtienen tamaño de partícula en el orden de 10 nm, estos resultados ofrecen un primer acercamiento al tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub>, el

cual se comparara mas adelante con los resultados obtenidos mediante la ecuación de Scherrer de los resultados de rayos X, los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 3.4. Es importante mencionar que los materiales tienen porosidad, y como se mencionó en el apartado 2.2.1.1, para este cálculo se parte del supuesto de que son esferas de rugosidad nula. Por lo tanto solo en el caso en que la porosidad se obtenga como consecuencia de la aglomeración de estas partículas, el valor obtenido por este análisis será similar al valor real, de otra forma, si las partículas son porosas, entonces el diámetro deberá ser mayor.

Tabla 3.4 Resultados del diámetro de partícula a partir del radio medio de partícula

| Clave  | Catalizador              | DP (TiO <sub>2</sub> )<br>(nm) |
|--------|--------------------------|--------------------------------|
| SG-0   | TiO <sub>2</sub>         | 10.64                          |
| SG-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 13.28                          |
| SG-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 15.03                          |
| SG-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 17.14                          |
| DP-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 10.64                          |
| DP-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 11.05                          |
| DP-0.3 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.3% | 13.41                          |
| DP-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 10.84                          |
| DP-0.7 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.7% | 10.98                          |

### 3.2.1.2 Isotermas de adsorción-desorción

Las isotermas de los materiales sintetizados se muestran en las figuras 3.1-3.9.

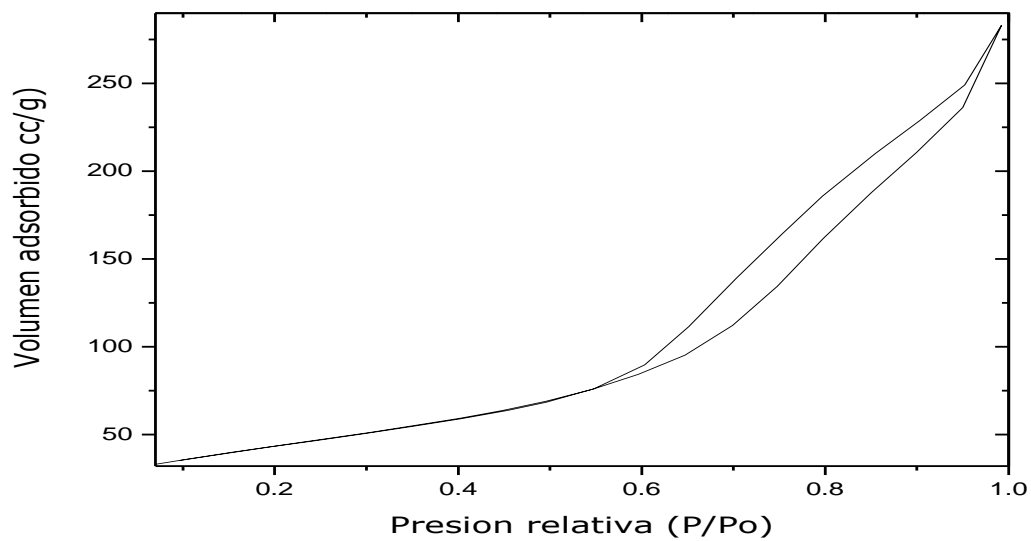


Figura 3.1 Isoterma de adsorción-desorción del catalizador SG-0

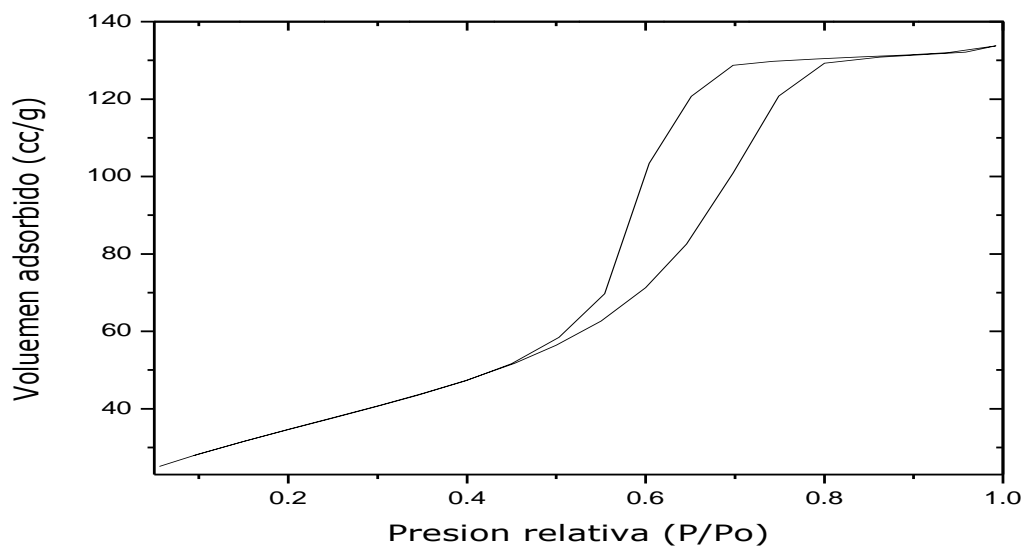


Figura 3.2 Isoterma de adsorción-desorción del catalizador SG-0.5

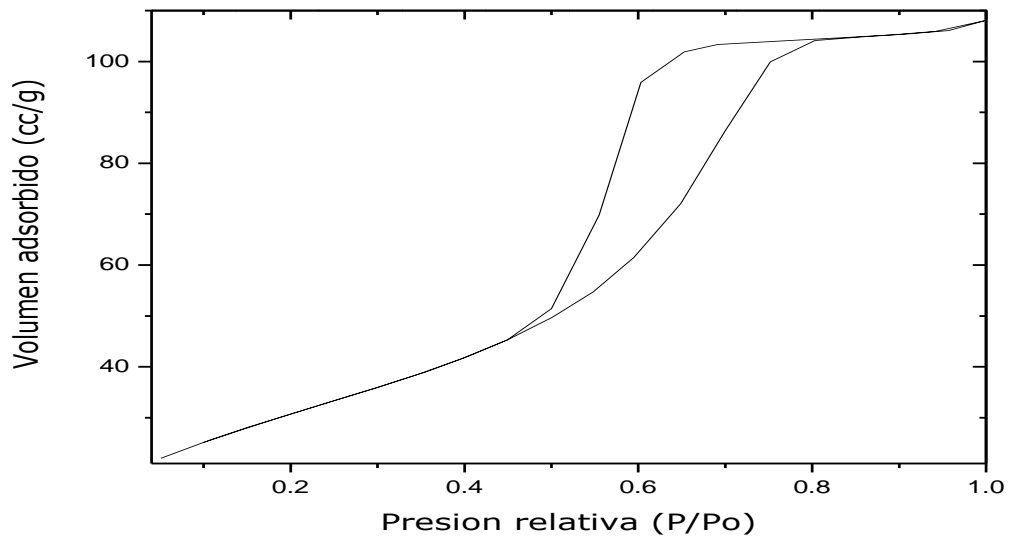


Figura 3.3 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-1.0

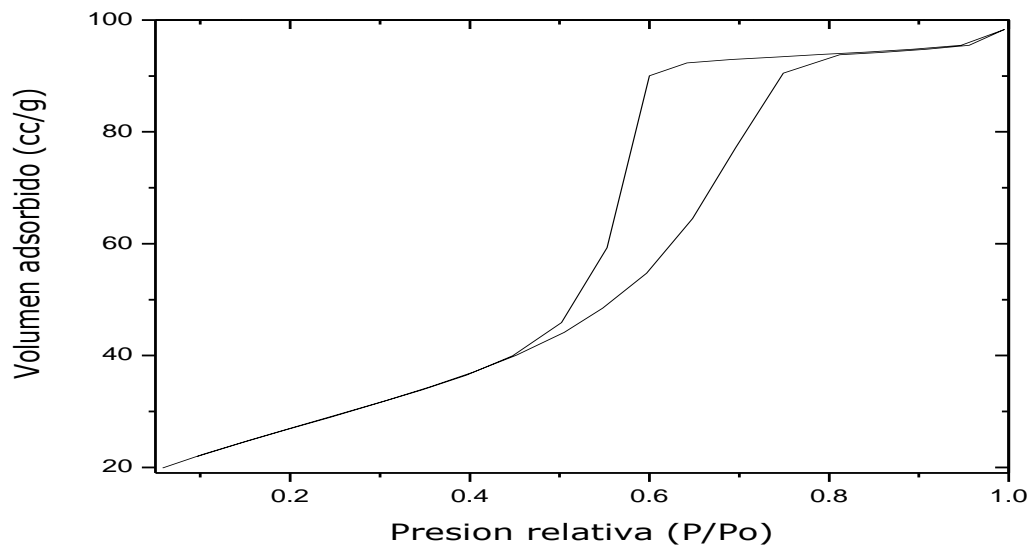


Figura 3.4 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador SG-3.0



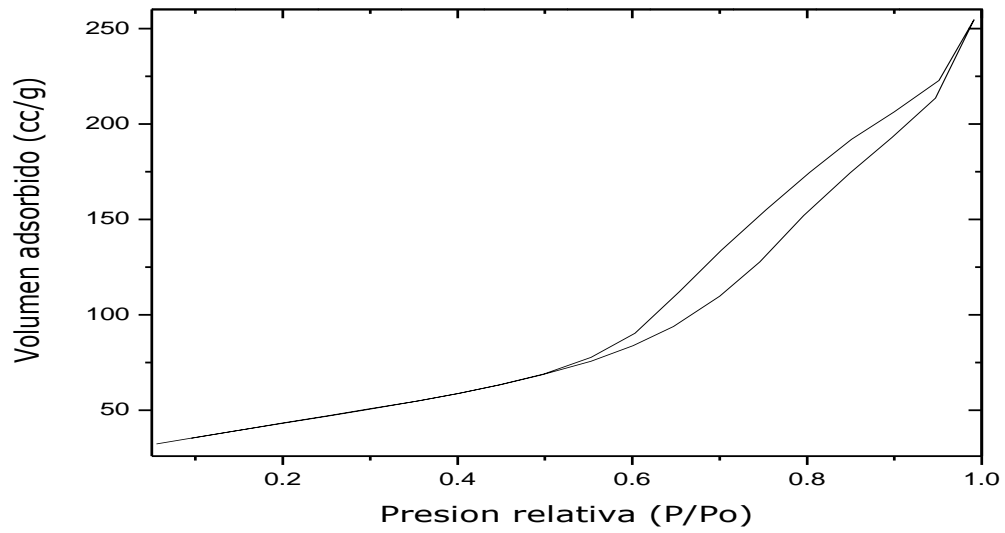


Figura 3.5 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-1.0

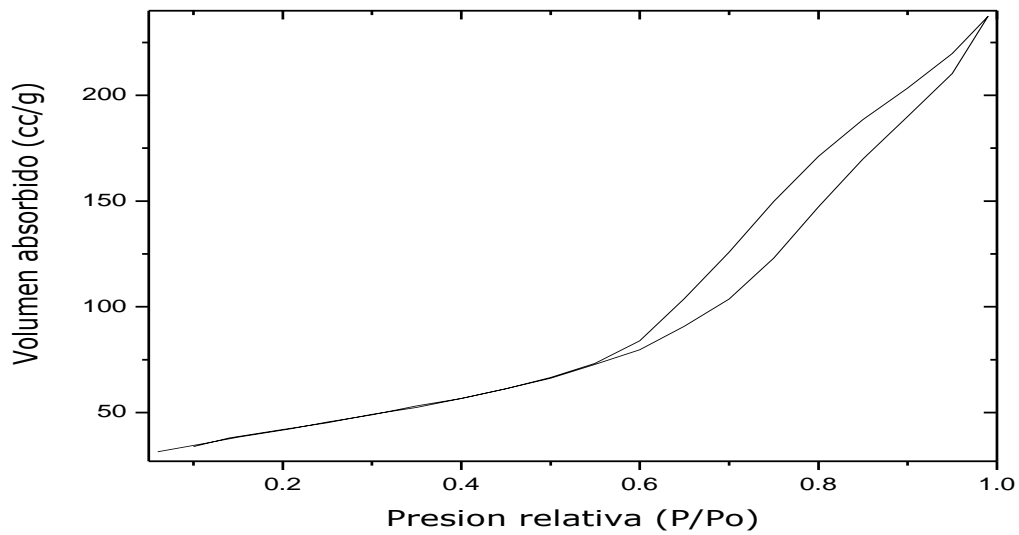


Figura 3.6 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-3.0

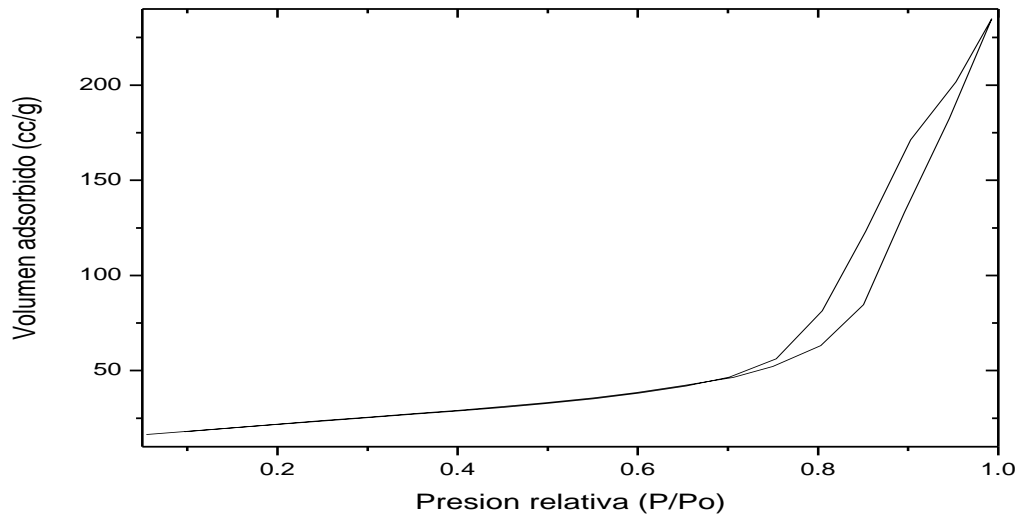


Figura 3.7 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.3

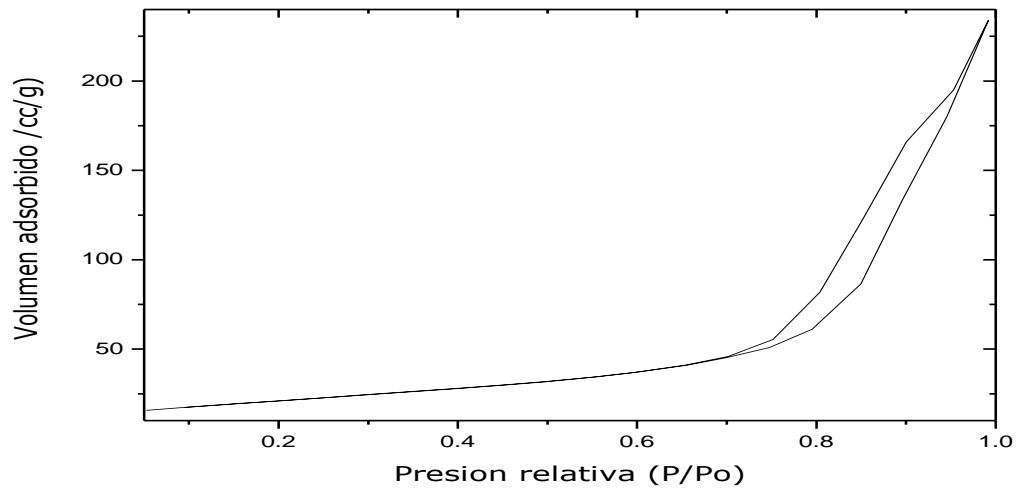


Figura 3.8 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.5

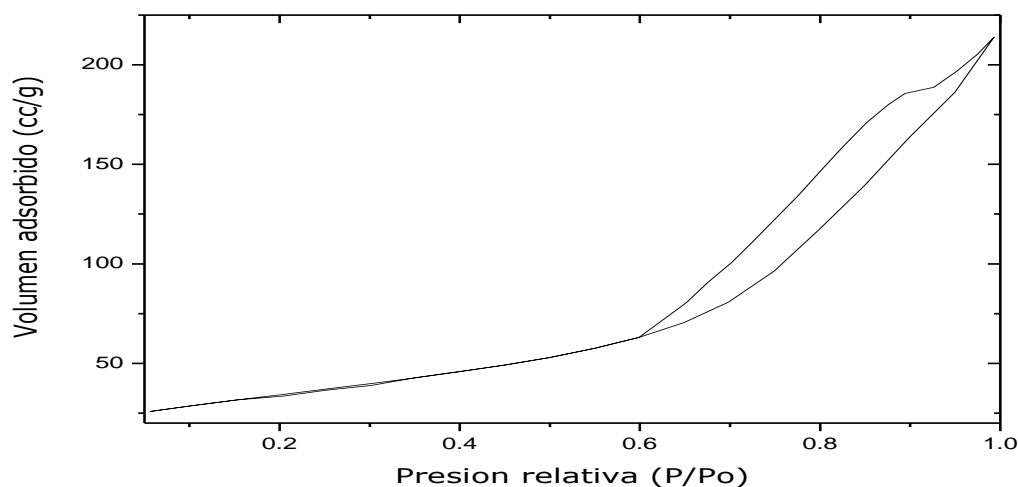


Figura 3.9 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador DP-0.7

De acuerdo a la clasificación de isothermas designadas por la IUPAC (Sing, et al., 1985), todos los materiales sintetizados presentan isothermas típicas del tipo IV, con una histéresis del tipo H1.

Las isothermas tipos IV están asociadas con la condensación capilar que se lleva a cabo en materiales mesoporos, La parte inicial de las isothermas tipo IV es atribuida a una adsorción monocapa-multicapa (Sing, et al., 1985). A temperaturas bajas las moléculas del adsorbato se depositan primero en la superficie de los microporos ( $P/P_o$ ) y conforme se incrementa la presión, las moléculas del adsorbato conllevan a la formación de una monocapa sobre la superficie del sólido. Por otro parte, la formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la parte final, donde al aumentar la presión, las interacciones adsorbato-adsorbato aumentan y existe una rápida condensación en los mesoporos ( $P/P_o > 0.6$ ), (Lopez, 2011).

La histéresis H1 es usualmente asociada con una condensación capilar en estructuras mesoporosas. En esta histéresis, los dos ramales son casi verticales y aproximadamente paralelos en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Consisten de aglomerados o empaquetamiento compacto de esferas aproximadamente uniformes, dispuestas de manera

bastante regular y que, por lo tanto, tiene distribuciones estrechas de tamaño de poro (Sing. *et al.*, 1985).

Como puede observarse, la histéresis de las muestras con oro sintetizadas por Sol-Gel presentan una mayor dificultad para la desorción de nitrógeno, lo cual es evidente debido al aumento del lazo de histéresis. Por otra parte las muestras DP, así como el  $\text{TiO}_2$  sin oro tienen una histéresis menor. La interpretación a este comportamiento en la adsorción de nitrógeno es que se han formado poros en las muestras SG-X que tienen boca estrecha, del tipo botella de tinta. Lo que hace probable que no todo el oro que se incorporó a estos materiales sea accesible a las moléculas que serán degradadas, o por lo menos, existirán problemas de difusión para que el oro dentro de ese tipo de poros participe en la reacción.

### 3.2.1.3 Distribución de tamaño de poro

Los resultados de las graficas de la distribución del tamaño de poro, se presentan en las gráficas 3.10-3.18, en las tres primeras figuras se encuentran representadas la distribución del tamaño de poro de los catalizadores sintetizados mediante la técnica sol-gel, para estos casos la distribución del tamaño de poro se encuentra entre los 30 y 130 Å, correspondientes a un tamaño de material mesoporoso.

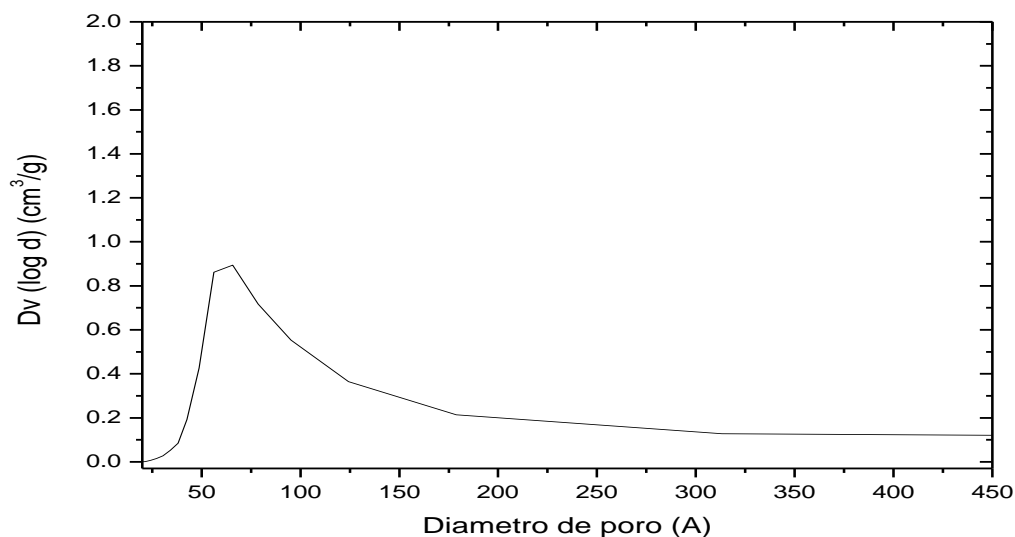


Figura 3.10 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-0

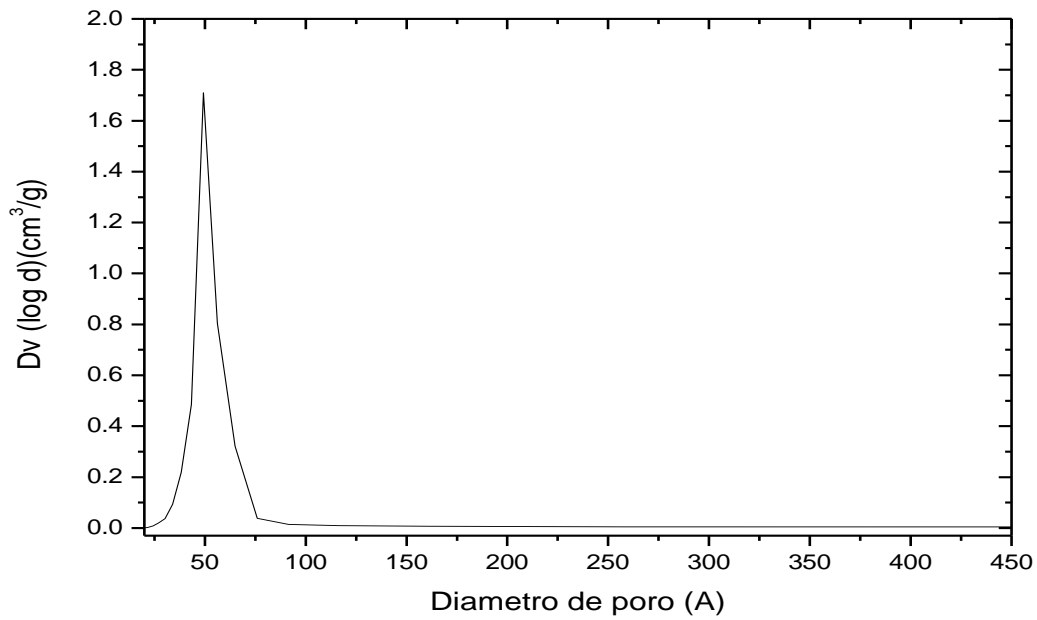


Figura 3.11 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-0.5

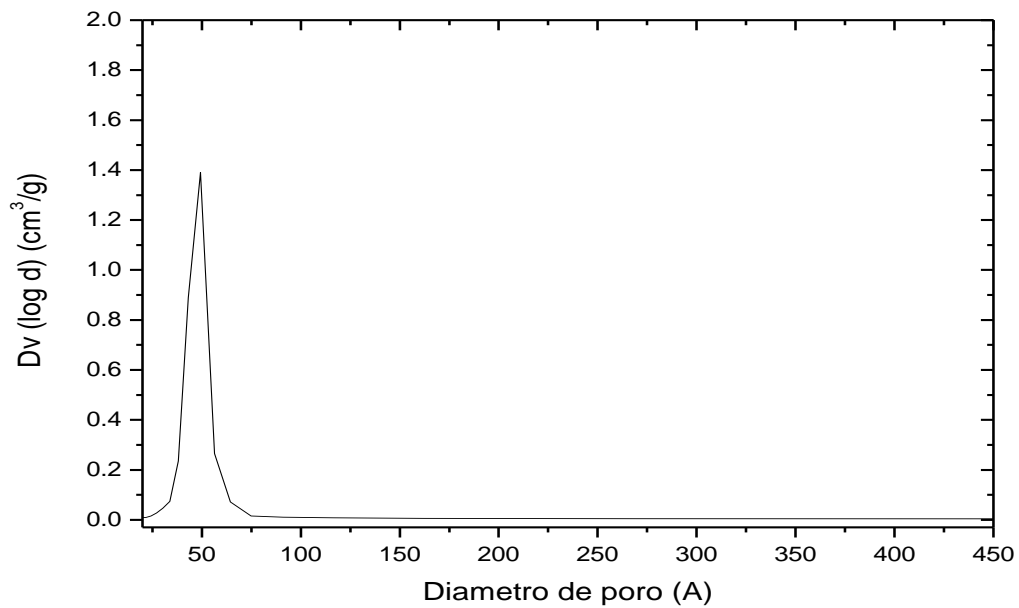


Figura 3.12 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-1.0

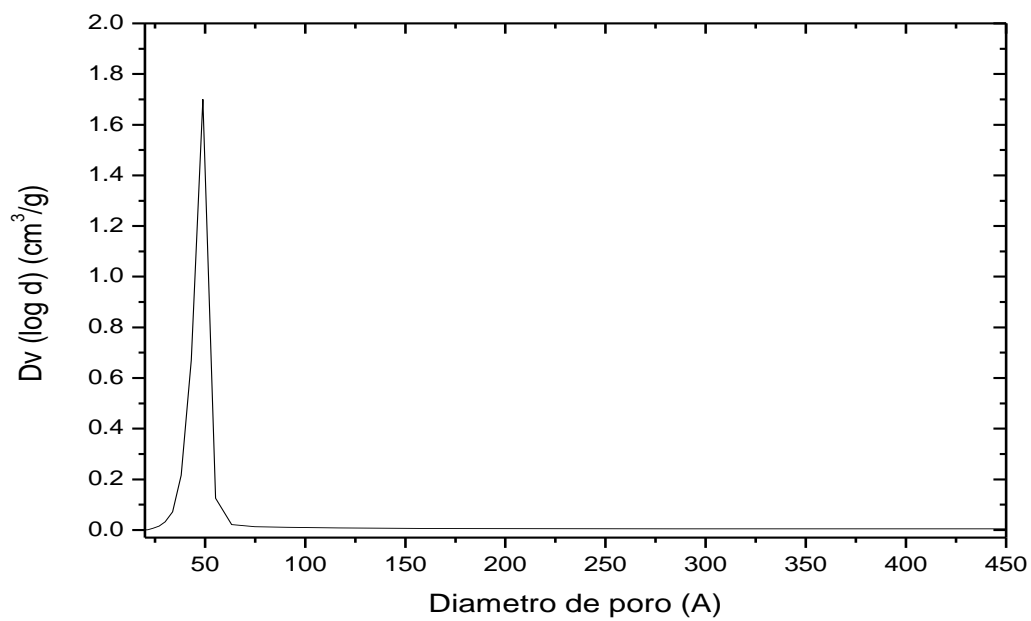


Figura 3.13 Distribución del tamaño de poro del catalizador SG-3.0

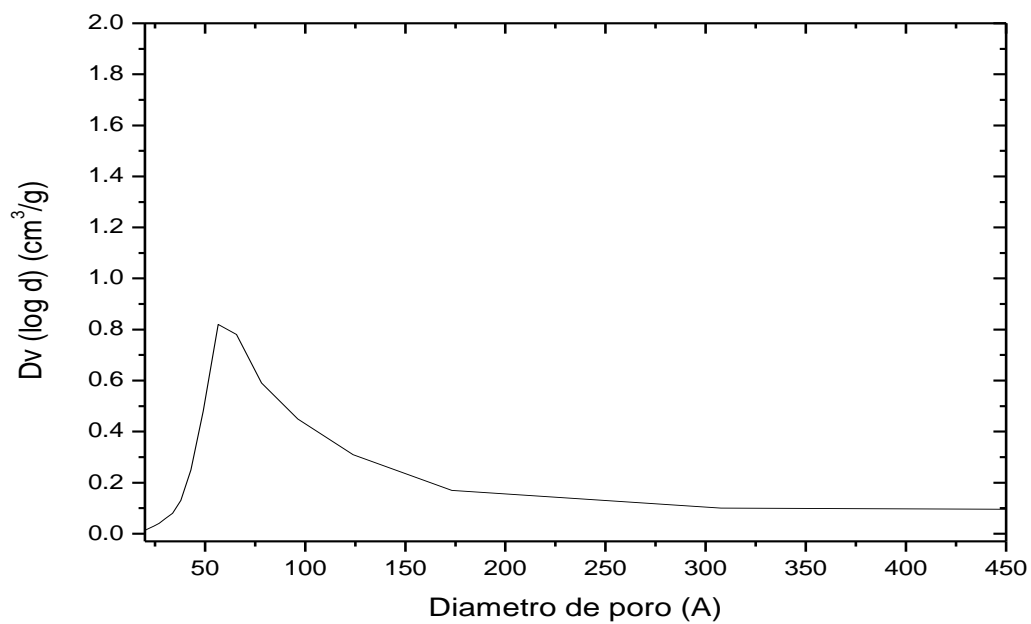


Figura 3.14 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-1.0

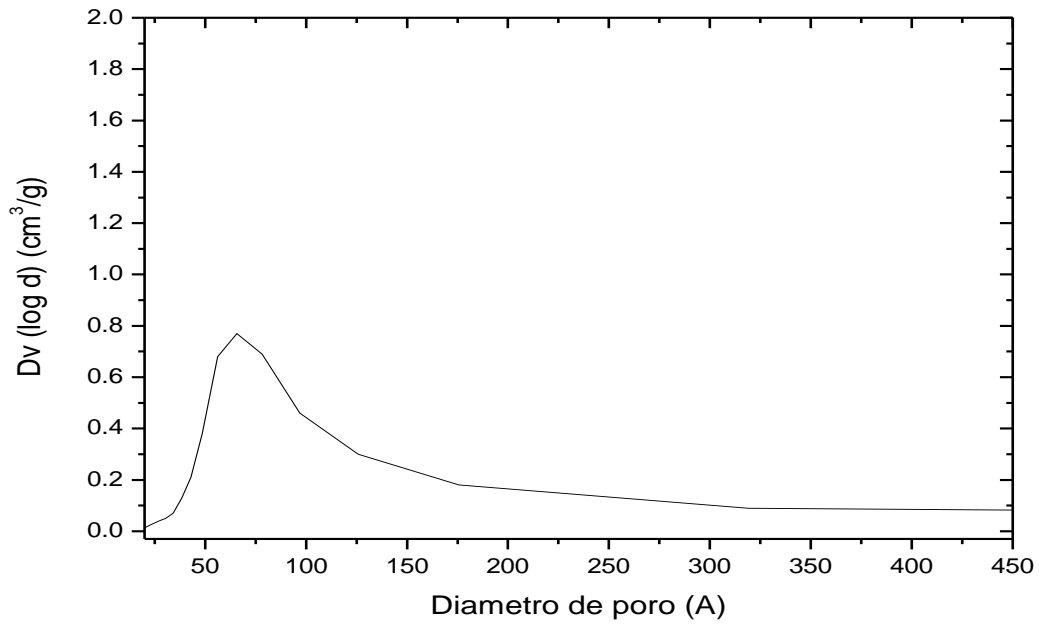


Figura 3.15 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-3.0

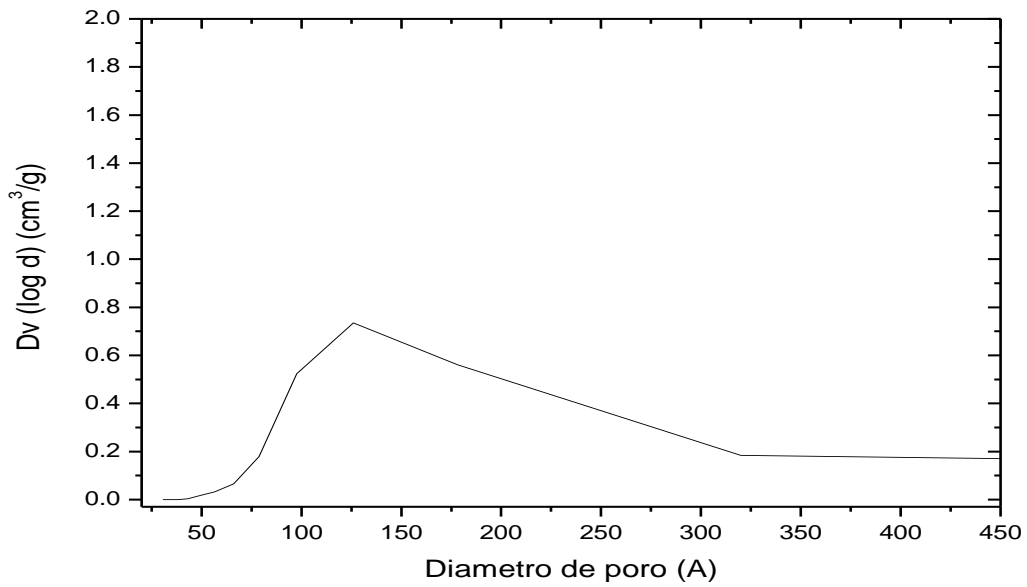


Figura 3.16 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.3

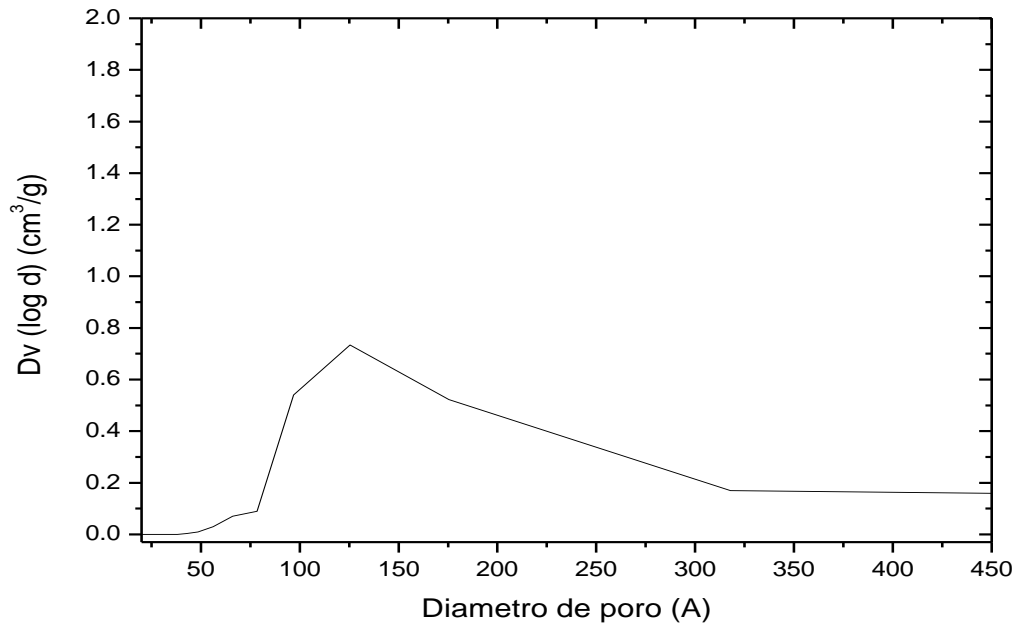


Figura 3.17 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.5

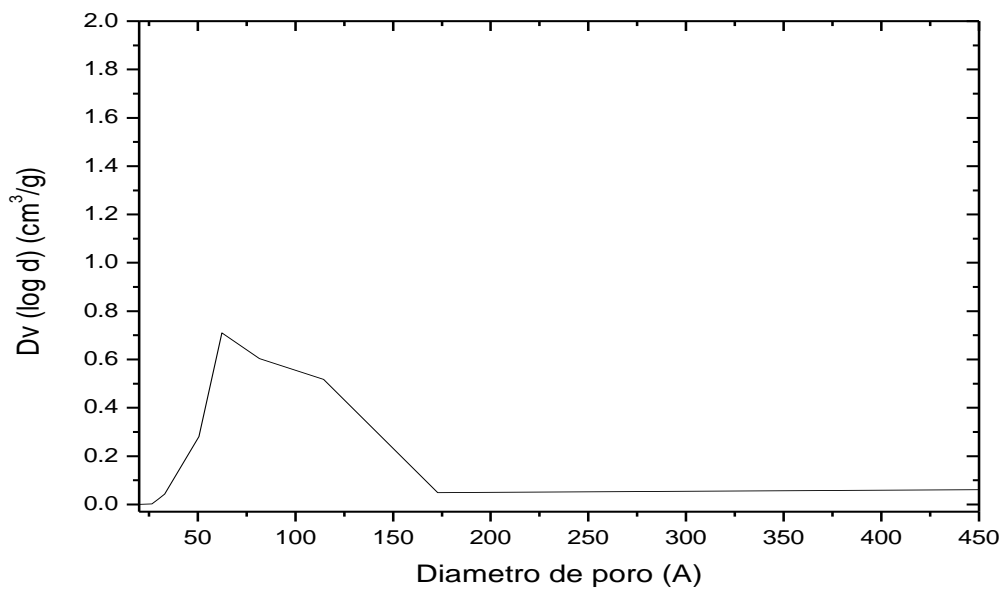


Figura 3.18 Distribución del tamaño de poro del catalizador DP-0.7



En todos los materiales se puede observar una distribución monomodal. La presencia de este tipo de poros se relaciona con la formación del xerogel sintetizado partir de la hidrólisis ácida y condensación de los alcóxidos precursores utilizados (Perez, 2008). En el proceso sol-gel la formación de poros con cuello de botella se produce a partir de la compactación de una estructura de gel globular o de partículas durante el proceso de desecación del gel (Brinker, et al, 1990). Se observa una distribución mas estrecha para los poros en los sistemas con oro preparados por sol-gel, mientras que la distribución de poros es mas amplia tanto para el material de referencia ( $\text{TiO}_2$  sol-gel sin oro), como para las muestras preparadas por deposición-precipitación (DP). Esto se explica porque el material de referencia es utilizado para depositar el oro y la incorporación del oro solo podría tener influencia en la obstrucción de parte de la porosidad en el caso de que existan depósitos sobre la boca de poros, lo cual no es significativo, de acuerdo con los valores del área superficial.

### 3.2.2 Espectroscopía

#### 3.2.2.1 Cálculo de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) UV-Vis

La absorción del espectro UV-Visible se llevó a cabo con el fin de caracterizar la absorción óptica de las nanopartículas de los materiales.

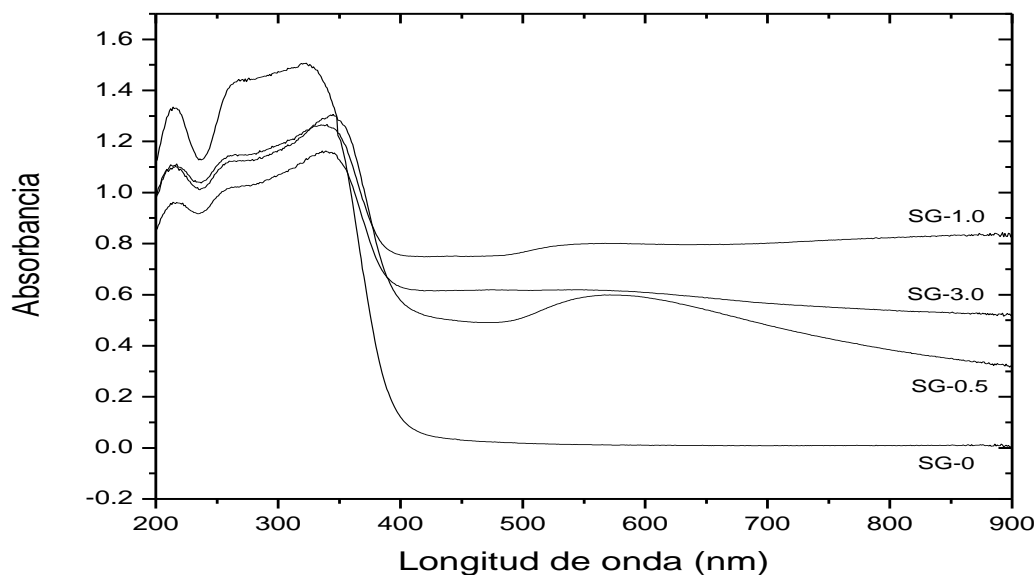


Figura 3.19 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel

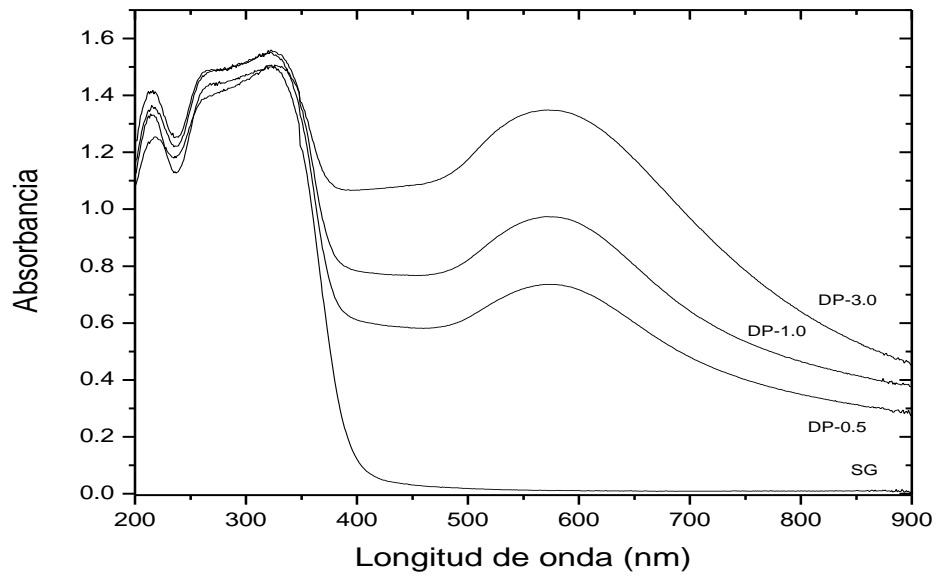


Figura 3.20 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Deposición-Precipitación

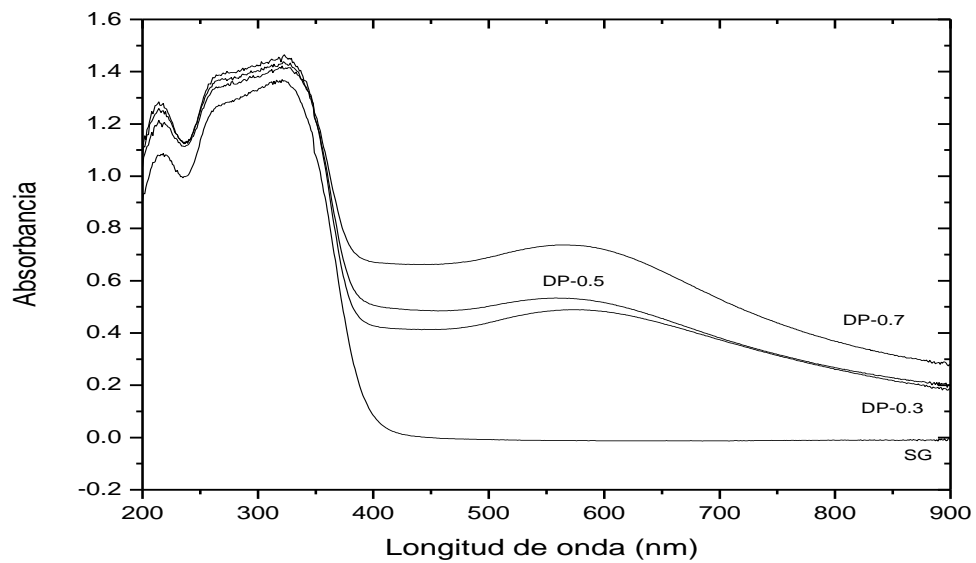


Figura 3.21 UV-Vis de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Deposición-Precipitación

---

De acuerdo a los espectros de absorción obtenidos, para los materiales sintetizados por la técnica sol-gel, figura 3.19, para el  $\text{TiO}_2$  se puede observar una absorción a los 380 nm de longitud de banda, en el caso de los materiales dopados con oro se puede observar un desplazamiento de absorción que se encuentra en la región visible entre 500-680nm de longitud de onda del espectro electromagnético atribuida al contenido de oro nanoparticulado, sobre todo para el catalizador  $\text{Au/TiO}_2$  0.5%.

Para el caso de los materiales sintetizados por la técnica de deposición-precipitación, figura 3.20 y 3.21, en todos los materiales se puede observar el desplazamiento de adsorción que se encuentra en la región visible, entre 500-680 nm de longitud de onda.

Es importante indicar que la medición de este desplazamiento, mediante esta técnica, no nos da información sobre una mayor actividad fotocatalítica de los materiales, sólo nos indica la posibilidad de poder trabajar con otra longitud de onda (Orlov, et al., 2007).

Cuando el tamaño de partícula se reduce en varios nanómetros, la banda prohibida se amplía debido a la cuantización de la estructura de la banda. Como resultado, la posición de inicio del borde de adsorción del espectro UV/Visible se desplaza a una longitud de onda mas corta, desplazamiento al azul (Jung, et al., 2004).

Los resultados del valor  $E_g$  son presentados en la siguiente tabla 3.5.

Tabla 3.5 Longitud de onda para los catalizadores sintetizados

| Clave  | Catalizador                 | Alcóxido + alcohol + metal  | $\lambda$<br>(nm) | Eg<br>(Ev) | R      |
|--------|-----------------------------|---|-------------------|------------|--------|
| SG-0   | TiO <sub>2</sub>            | Tetraisopropóxido + 2 propanol  | 394.6             | 3.13       | 0.9985 |
| SG-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub><br>0.5% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 423.1             | 2.93       | 0.9964 |
| SG-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0%    | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 437.3             | 2.83       | 0.9975 |
| SG-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub><br>3.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 432.1             | 2.86       | 0.9967 |
| DP-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0%    | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 418.6             | 2.95       | 0.9981 |
| DP-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub><br>3.0% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 468.0             | 2.64       | 0.9982 |
| DP-0.3 | Au/TiO <sub>2</sub><br>0.3% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 414.4             | 3.09       | 0.9966 |
| DP-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub><br>0.5% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 403.7             | 3.03       | 0.9973 |
| DP-0.7 | Au/TiO <sub>2</sub><br>0.7% | Tetraisopropóxido + 2 propanol +<br>HAuCl <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O | 414.4             | 2.96       | 0.9982 |

### 3.2.3 Análisis térmicos

#### 3.2.3.1 Termogravimetría

El análisis de termogravimetría, sólo se realizó a los catalizadores sintetizados obtenidos mediante la técnica sol gel, debido a que después del proceso de secado, éstos se encontraban a una temperatura de 80 °C, y por lo tanto se les sometió a un proceso de aplicación de calor controlado hasta una temperatura de 400 °C, en lo referente a los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación, la base ya se encontraba calcinada a 300 °C, que fue la temperatura a la cual todos los catalizadores fueron expuestos antes de la evaluación de la actividad fotocatalítica.

Los perfiles termogravimétricos son mostrados en las figuras 3.22-3.25.

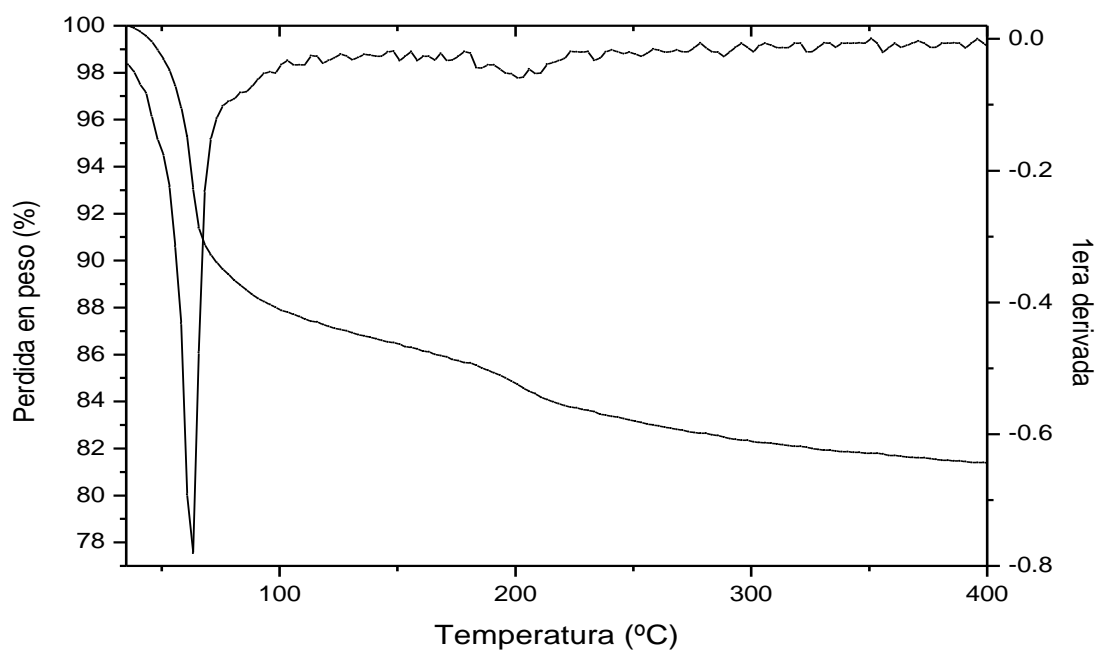


Figura 3.22 Perfil TG para el catalizador SG-0

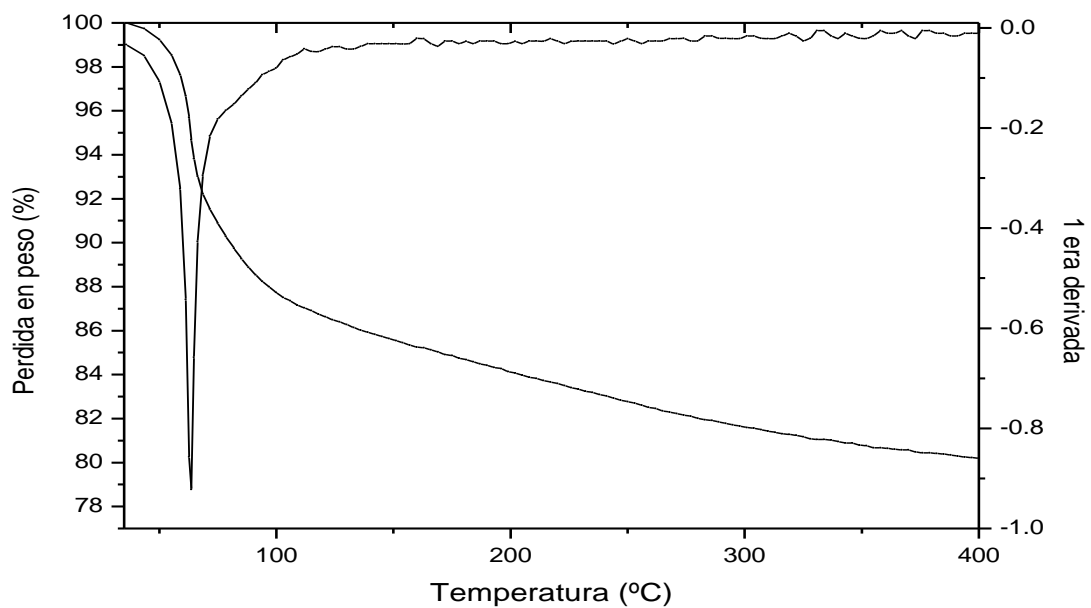


Figura 3.23 Perfil TG para el catalizador SG-0.5

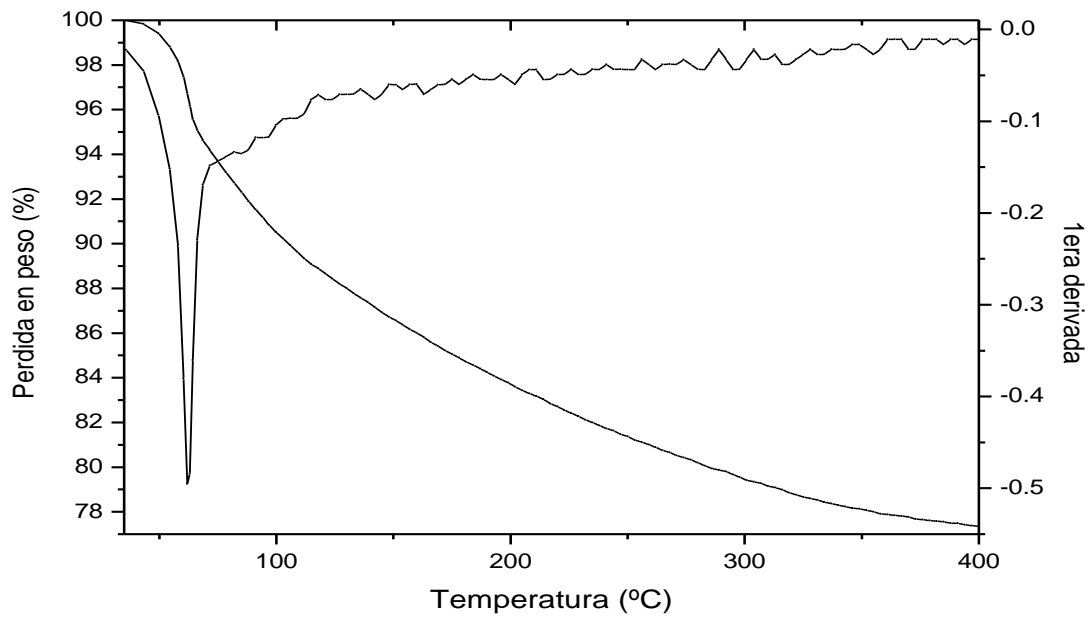


Figura 3.24 Perfil TG para el catalizador SG-1.0

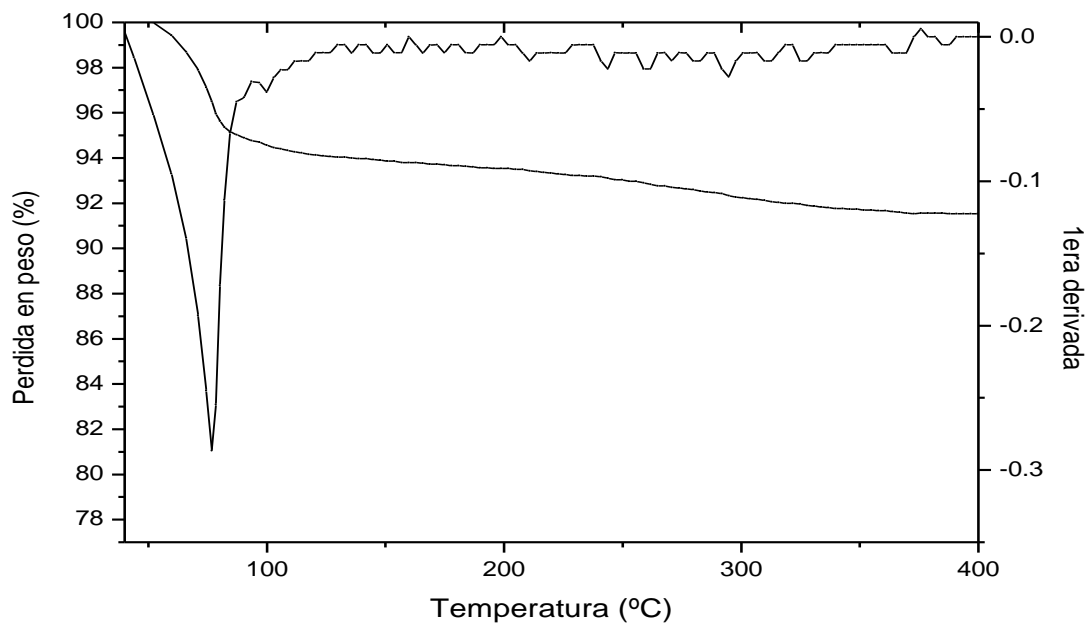


Figura 3.25 Perfil TG para el catalizador SG-3.0

Para los catalizadores sintetizados, en todos se obtiene una primera pérdida en el intervalo de temperatura de 38 a 95 °C, debido al agua fisisorbida. La segunda pérdida, solo se presenta en los catalizadores SG-0 y SG-3.0 a aproximadamente 200 °C, esta segunda pérdida, corresponde a la formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), probablemente debida a la descomposición térmica del precursor y disolvente utilizados.

### 3.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se realizó a los materiales sintetizados y calcinados a 300 °C, que fue la temperatura a la cual todos los catalizadores fueron tratados. Para llevar a cabo la determinación de las fases se utilizaron los patrones de difracción JCPDS 00-021-1272, 00-021-1276, 01-076-1934, 00-004-0784, correspondientes a la fase anatasa, rutilo, brookita y oro, respectivamente.

Los difractogramas son mostrados en las figuras 3.26-3.29.

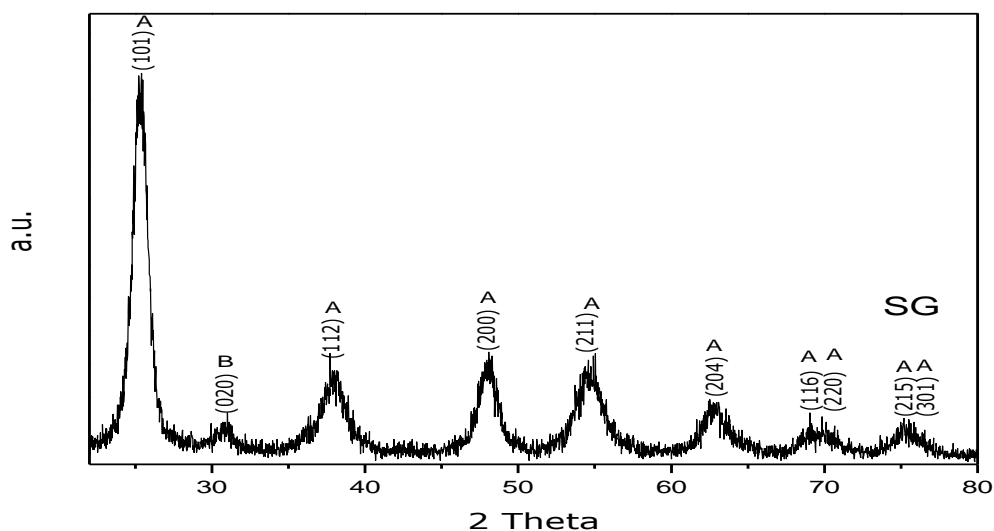


Figura 3.26 Difractograma del catalizador SG-0 obtenido mediante la técnica Sol-Gel

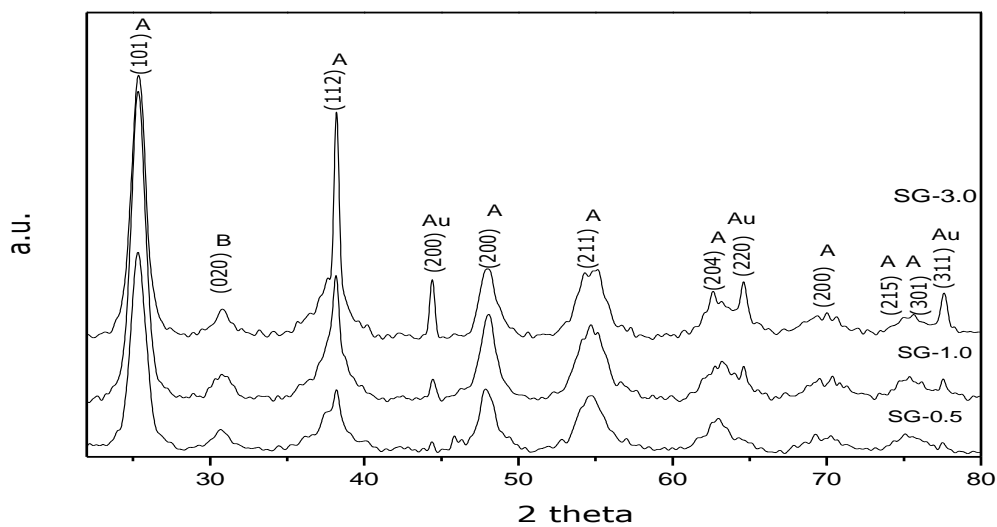


Figura 3.27 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel

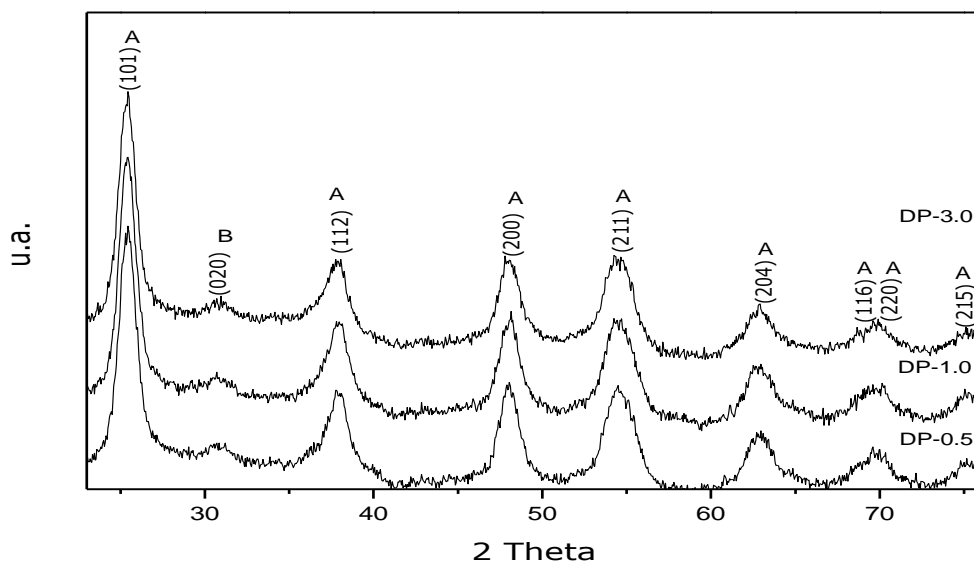


Figura 3.28 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación



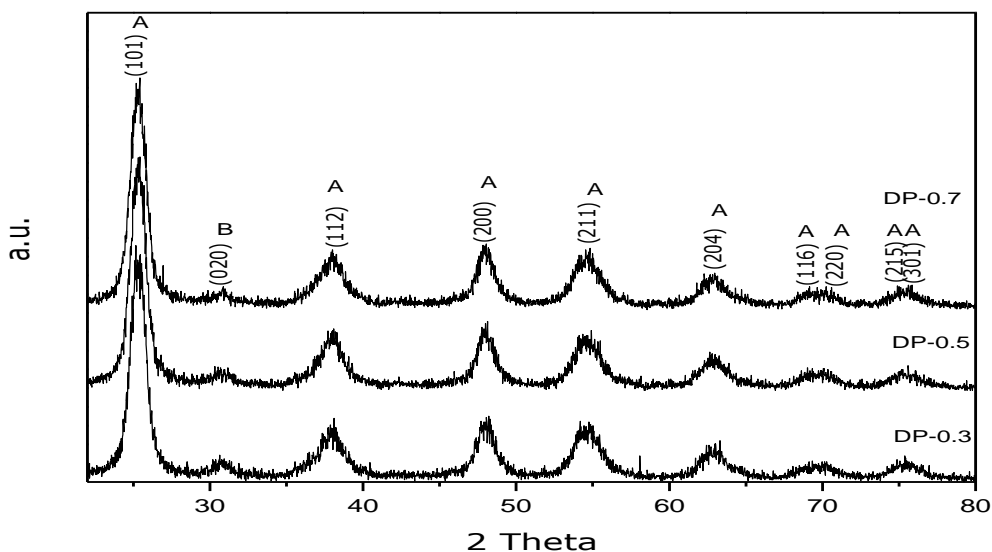


Figura 3.29 Difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación

Para todos los materiales sintetizados los patrones de difracción de rayos X muestran los picos correspondientes a la formación de la fase anatasa, que corresponde a los valores de  $2\theta$  (25.28, 38.57, 48.05, 55.06, 62.69, 68.76, 70.31, 75.03 y 76.02) y una proporción muy baja de brookita (32.84). La fase anatasa puede atribuirse a la temperatura de calcinación de 300 °C, ya que la fase más estable, rutilo, se presenta a temperaturas de calcinación superiores a 450 °C. Los difractogramas muestran para la anatasa partículas con picos anchos, lo que significa que se tiene tamaño de cristalito muy pequeño (Zhao, et al., 2007).

Para los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel dopados con oro (figura 3.27), se puede observar la presencia de este metal en los valores de  $2\theta$  (44.39° y 64.57°), la intensidad de los picos aumenta conforme el porcentaje de oro presente en la síntesis aumenta.

Para el caso de los materiales sintetizados por el método deposición-precipitación, no se observan los picos correspondientes al oro, esto probablemente se deba a la baja concentración de oro utilizada en síntesis y a que el tamaño de las partículas de oro presente sea menor a 10 nm (Guzman, et al, 2009).

---

Es importante indicar que no se espera la sustitución de los iones de Au por  $Ti^{4+}$ , que de acuerdo a las reglas de Goldschmidt en lo referente a sólidos cristalinos, solo se puede dar si la diferencia de radios iónicos es menor al 15%, y referenciando que  $Ti^{4+}$  presenta un radio iónico de 0.68 Å y el radio iónico del Au 1.37 Å. Tampoco se observan señales que puedan ser asociadas a óxidos de oro.

El tamaño de cristalito se estimó del valor de la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos de mayor intensidad correspondientes a los planos (101) de la anatasa, a partir de la ecuación de Scherrer. Los resultados muestran que son materiales nanoestructurados con un tamaño de cristalito de 6.3-7.6 nm. Debe mencionarse que estos cristalitos son entidades dentro de las partículas de material, puesto que como se mencionó antes, se trata de materiales que presentan porosidad. Así pues, se tendrá un tamaño de partícula superior al tamaño de cristalito, el cual tendrá una estructura porosa. Los valores obtenidos por esta técnica de DRX, son menores a los determinados en el apartado 3.2.1.1 a partir del área superficial, lo que es coherente con indicado en este apartado.

En el caso del oro, para el plano (200), se obtuvieron resultados de tamaño de cristalito de entre 17.5-23.8 nm, estos resultados corresponden a la técnica sol-gel, no se obtuvieron resultados para la técnica deposición-precipitación, debido a que no se obtuvieron picos característicos del oro en los difractogramas. Como se verá adelante, la presencia de nanopartículas de oro de este tamaño solo puede explicarse por nanopartículas de oro segregado que no quedaron integradas al soporte de  $TiO_2$ , existiendo como material no soportado, y por lo tanto, es de esperar que esas partículas en específico, no contribuyan a la actividad fotocatalítica.

En la tabla 3.6 se presenta un condensado de los materiales y de las diferentes fases presentes en los materiales.

Tabla 3.6 Fases cristalinas de los catalizadores sintetizados

| Clave  | Catalizador              | XRD<br>(A: anatasa, B: brookita,<br>Au: Oro) | Tamaño de Cristalito<br>para el plano (101) de<br>la anatasa<br>(nm) | Tamaño de<br>Cristalito para el<br>plano (200) del<br>Au<br>(nm) |
|--------|--------------------------|--|--|--|
| SG-0   | TiO <sub>2</sub>         | A, B   | 7.1  | -  |
| SG-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | A, B, Au                                     | 7.0  | 23.8   |
| SG-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | A, B, Au                                     | 7.6  | 17.5   |
| SG-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | A, B, Au                                     | 7.6  | 19.9   |
| DP-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | A, B   | 6.7  | -  |
| DP-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | A, B   | 6.7  | -  |
| DP-0.3 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.3% | A,B  | 6.7  | -  |
| DP-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | A,B  | 6.7  | -  |
| DP-0.7 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.7% | A,B  | 6.3  | -  |

### 3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Composición Química por Espectroscopia Dispersiva de Rayos X (EDX)

Para la micrografía mostrada en la figura 3.30, correspondiente al material TiO<sub>2</sub>, solo se observan las partículas del soporte, ya que este material no se dopó con oro, se puede observar, que el tamaño corresponde a 10 nm promedio y que se encuentra homogéneamente distribuido.

En la figura 3.31 se muestra la composición química de los catalizadores obtenido por EDX. De acuerdo a esta figura, se puede precisar la composición, siendo Ti y O, los componentes del material. Observamos que en gráfico existe presencia de Cu, esto es atribuido al material de la charola en que es analizado cada catalizador.

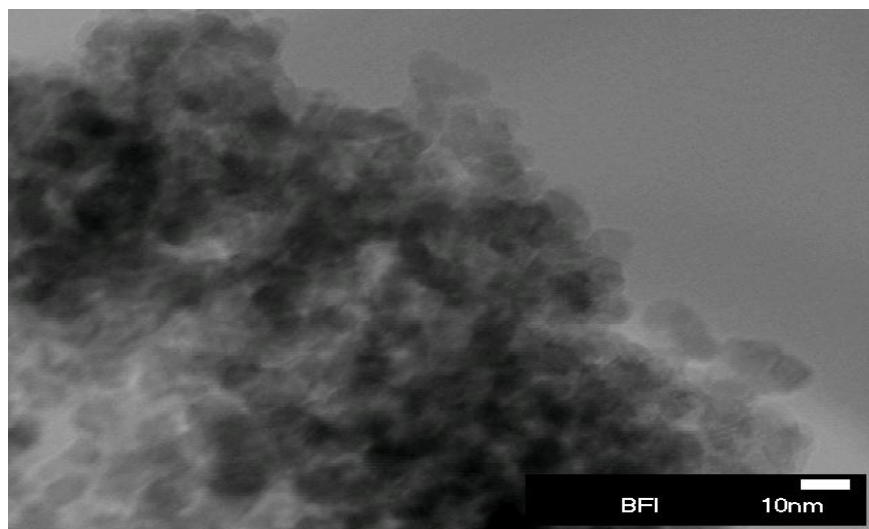


Figura 3.30 Micrografía (MET) de la distribución del tamaño de partícula del catalizador SG-0

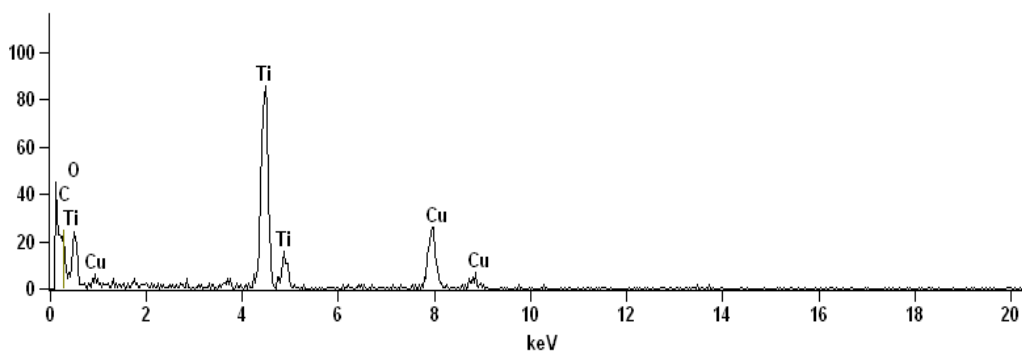


Figura 3.31 EDX del catalizador SG-0

Mediante las micrografías se realizó el conteo estadístico de nanopartículas metálicas. En las figuras 3.32, 3.34 y 3.36, correspondientes a los materiales SG-0.5, SG-1.0 y SG-3.0, se presentan los catalizadores con oro, en los cuales se observan óptimas dispersiones del mismo, se puede observar que el tamaño de partícula metálica de oro es de alrededor de 2-9 nm. Se pueden apreciar las nanopartículas de oro como pequeños puntos blancos dispersados sobre grandes manchas que constituyen el soporte.

En las figuras 3.33, 3.35 y 3.37 se muestra la composición química de los catalizadores obtenido por EDX. Este estudio permitió confirmar que la presencia de oro en cada uno de los catalizadores impregnados. Observamos que en los catalizadores impregnados con oro hay presencia de cobre, este último es atribuido al material de la rejilla en que es analizado cada catalizador.

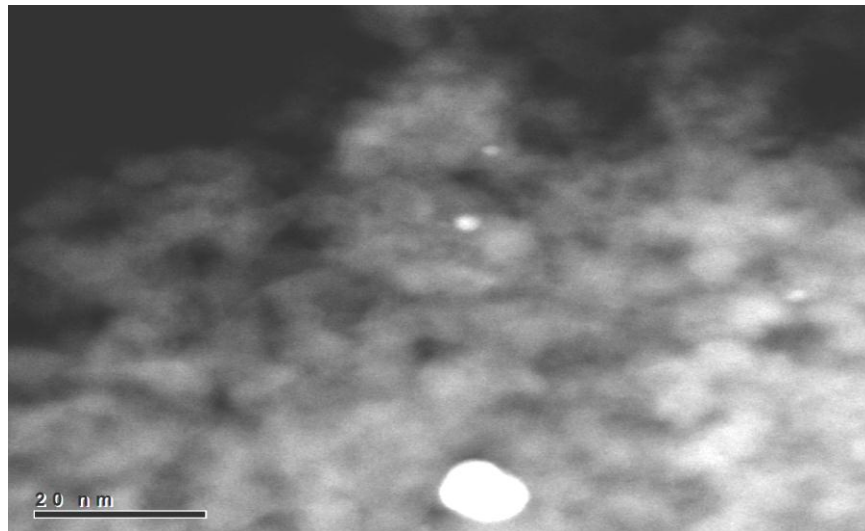


Figura 3.32 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador SG-0.5

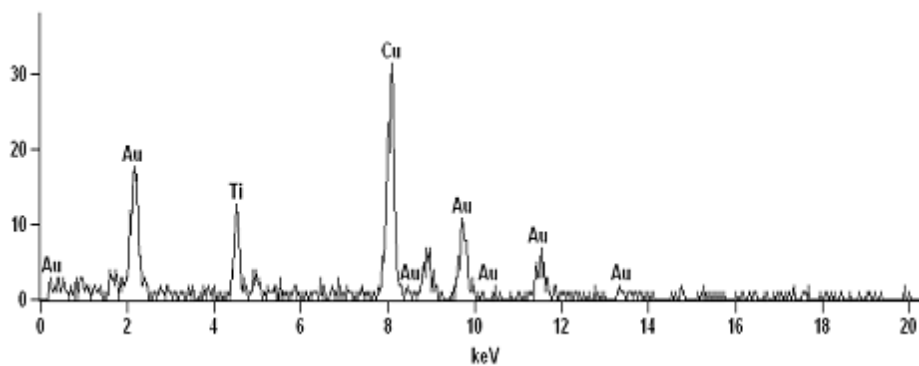


Figura 3.33 EDX del catalizador SG-0.5

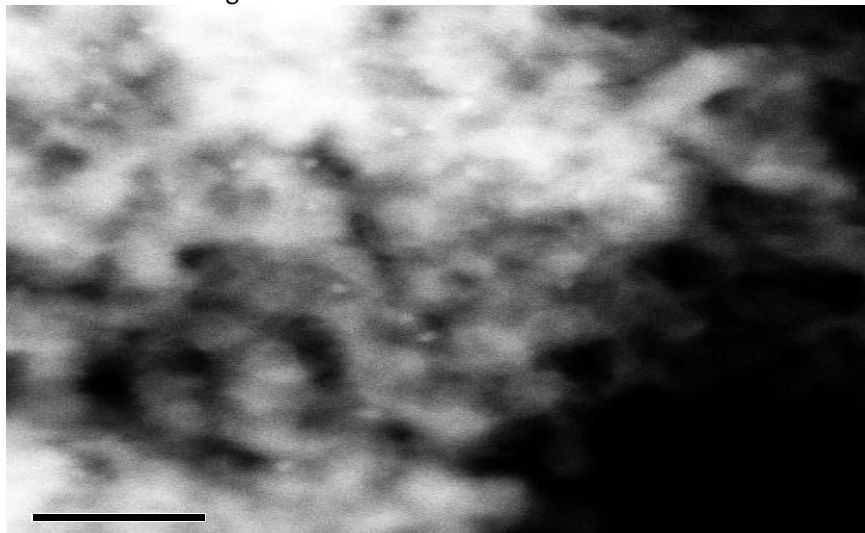


Figura 3.34 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador SG-1.0

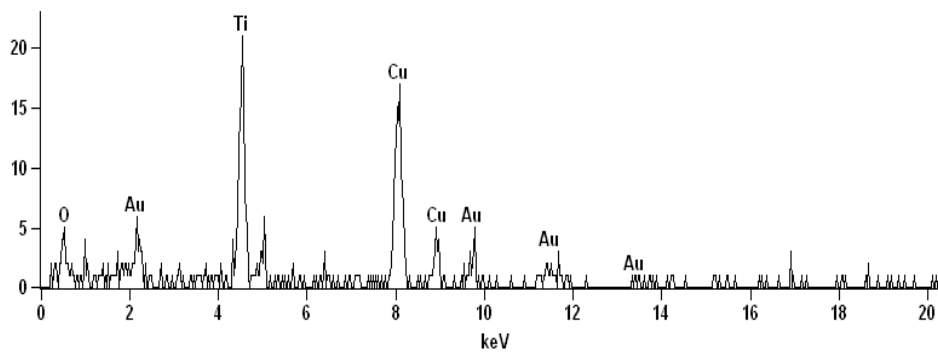


Figura 3.35 EDX del catalizador SG-1.0

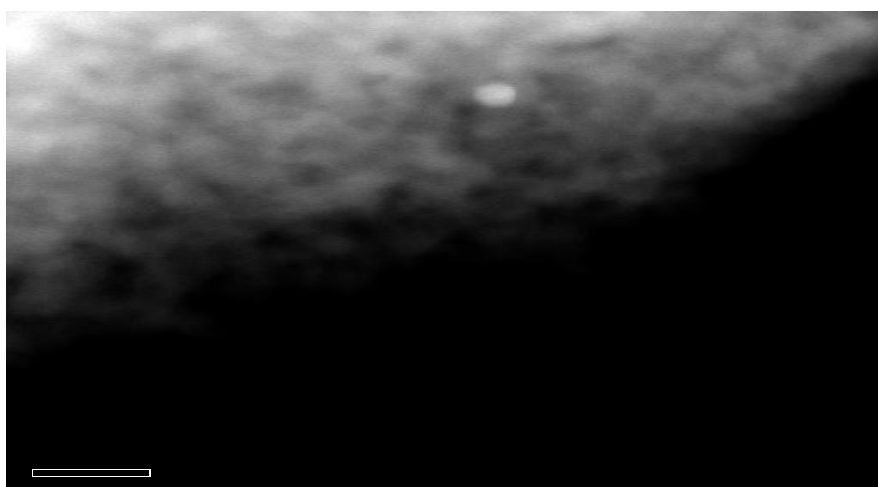


Figura 3.36 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador SG-3.0

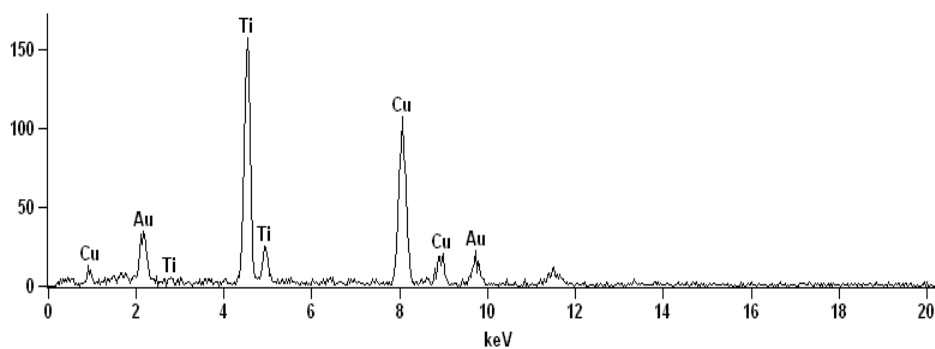


Figura 3.37 EDX del catalizador SG-3.0

En las figuras 3.38, 3.39, 3.40, 3.42 y 3.43, correspondientes a los materiales DP-1.0 y DP-3.0, se presentan los catalizadores dopados con oro, en los cuales se observa óptima

dispersión del oro, se puede observar que el tamaño de partícula metálica de oro es de alrededor de 5- 7 nm.

En las figuras 3.41 y 3.44, se muestra la composición química de los catalizadores obtenida por EDX. Este estudio permite validar que la presencia de oro en cada uno de los catalizadores impregnados. Nuevamente observamos que en los catalizadores impregnados con oro hay presencia de cobre proveniente de la rejilla en que es analizado cada catalizador.

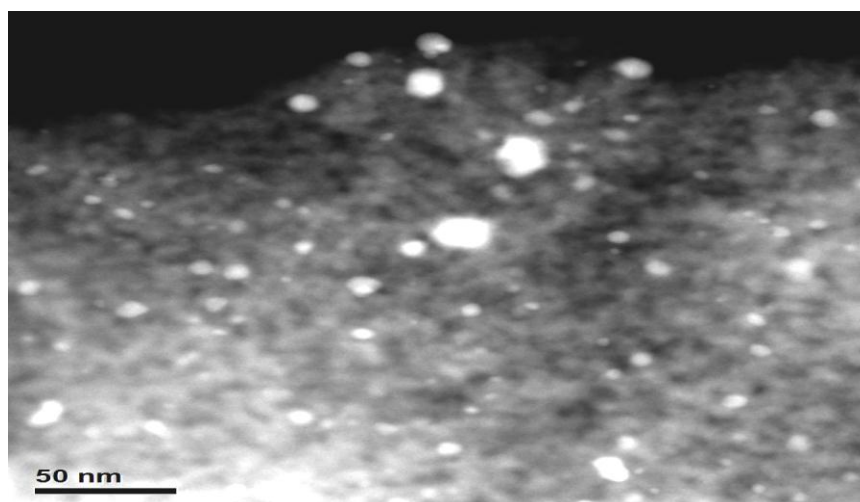


Figura 3.38 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador DP-1.0.

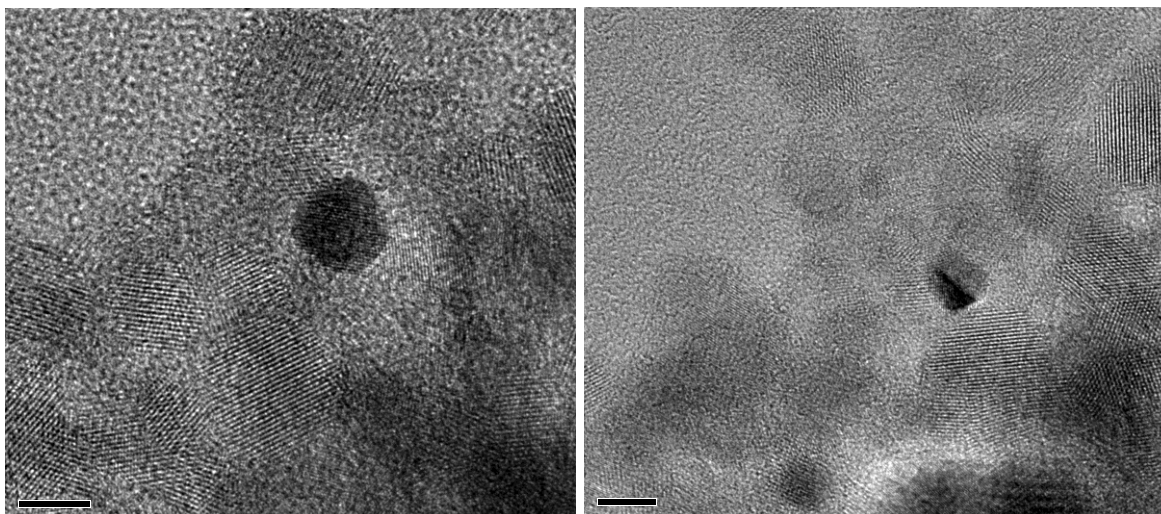


Figura 3.39 y 3.40 Micrografías (MET-AR) del catalizador DP-1.0

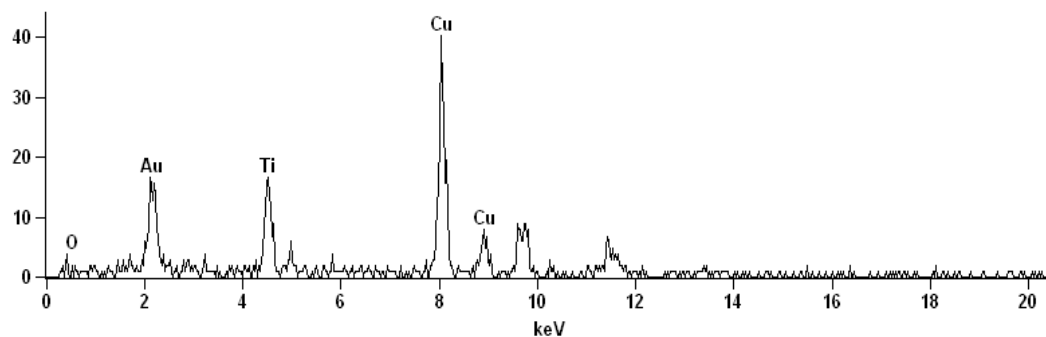


Figura 3.41 EDX del catalizador DP-1.0

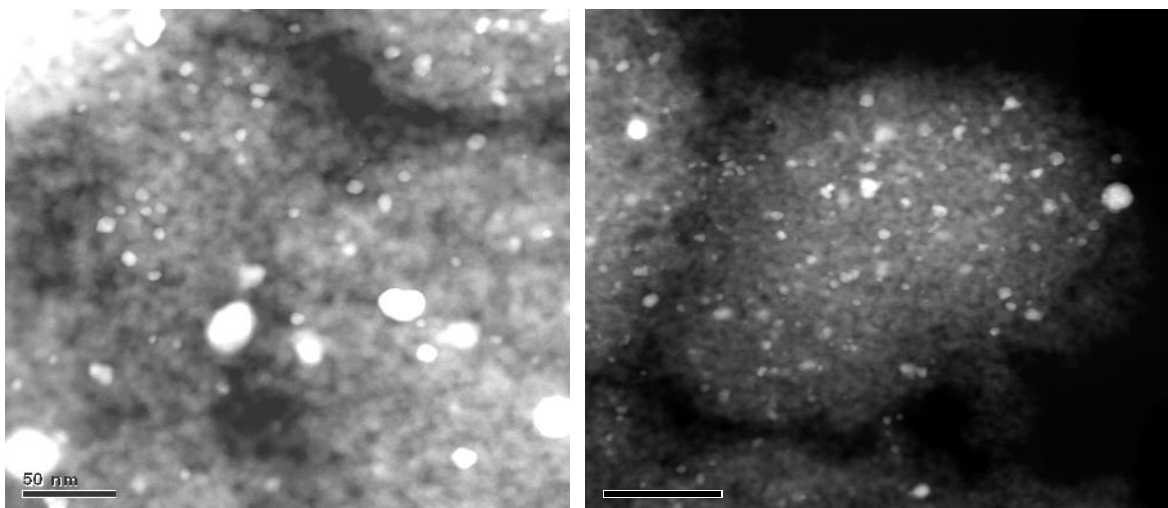


Figura 3.42 y 3.43 Micrografías (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador DP-3.0.

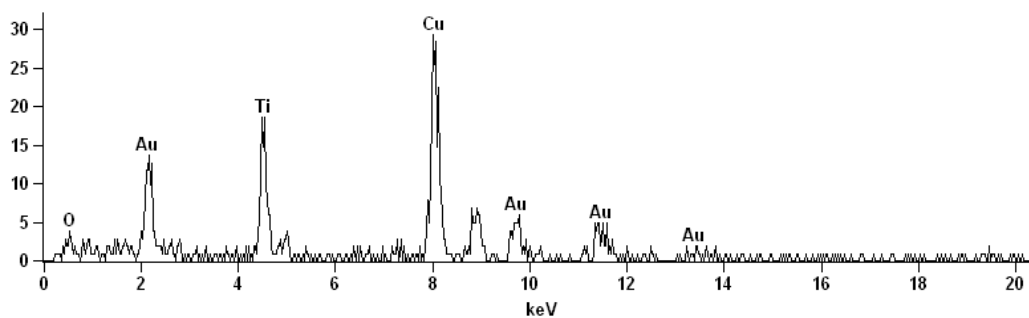


Figura 3.44 EDX del catalizador DP-3.0

En las figuras 3.45, 3.46, 3.48, 3.49, 3.51 y 3.52, correspondientes a los materiales, DP-0.3, DP-0.5 y DP-0.7, se presentan los catalizadores con oro con las menores concentraciones, se puede observar que el tamaño de partícula metálica de oro es de alrededor de 4- 6 nm. Las



figuras 3.47, 3.50 y 3.53 se muestran la composición química de los catalizadores obtenido por EDX.

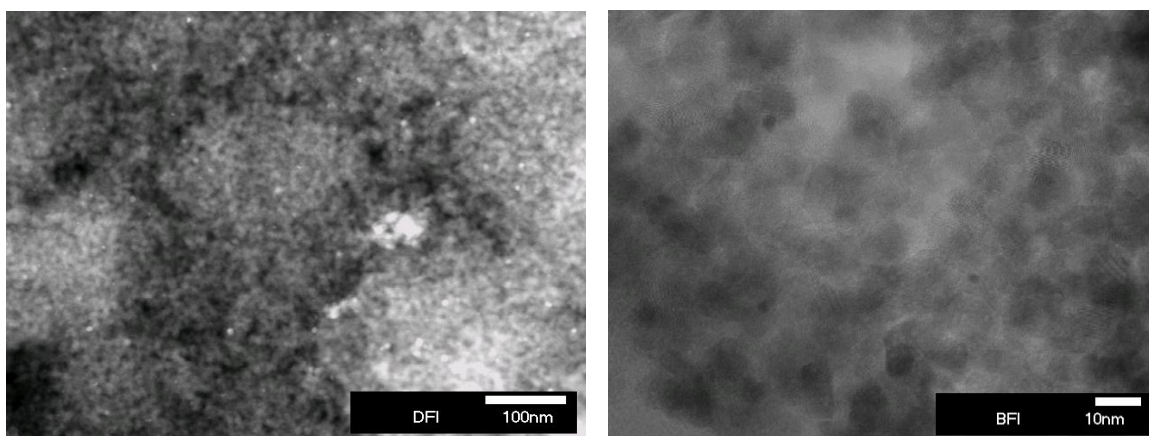


Figura 3.45 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador DP-0.3 y Figura 3.46 Micrografía (MET-AR) del catalizador DP-0.3

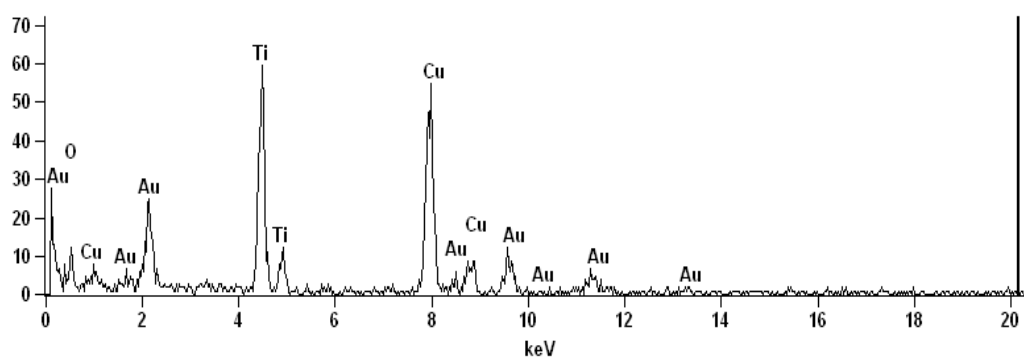


Figura 3.47 EDX del catalizador DP-0.3

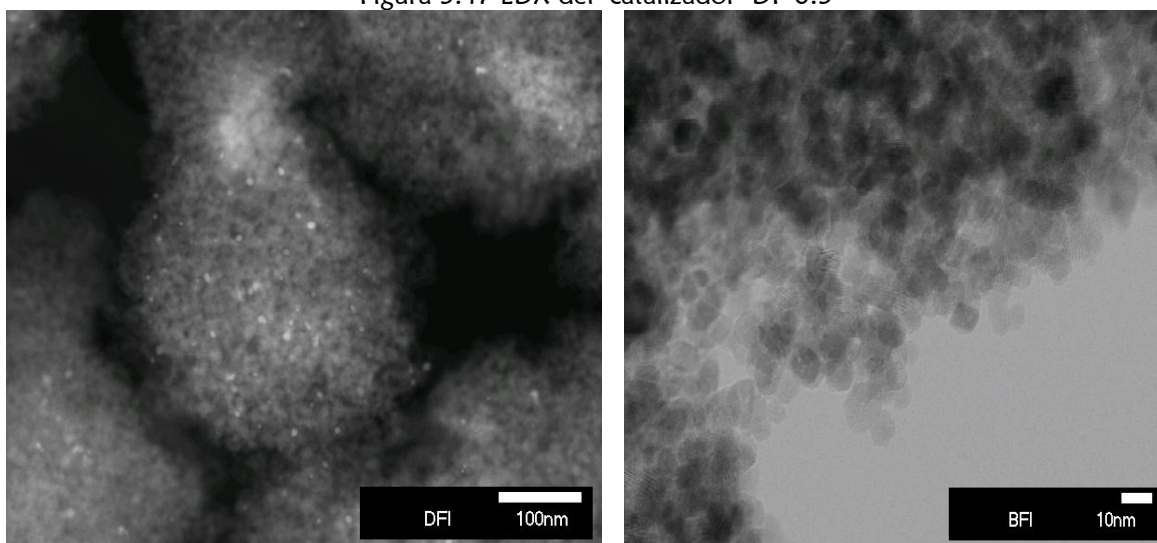


Figura 3.48 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador DP-0.5 y Figura 3.49 Micrografía (MET-AR) del catalizador DP-0.5

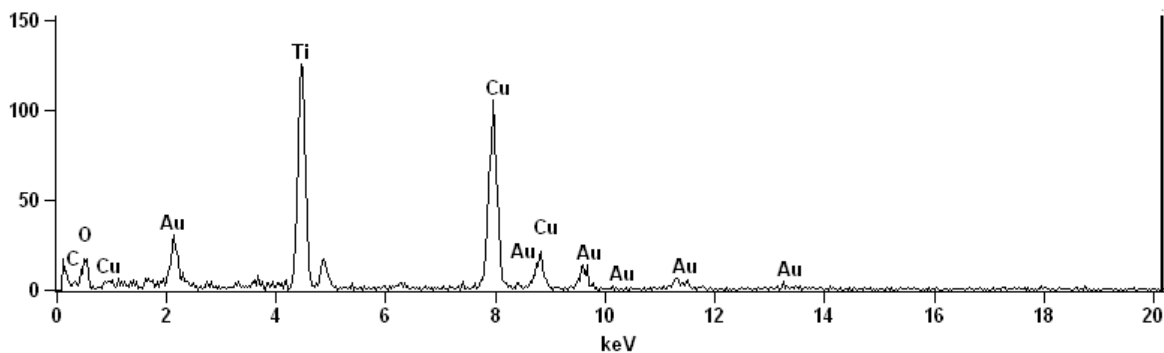


Figura 3.50 EDX del catalizador DP-0.5

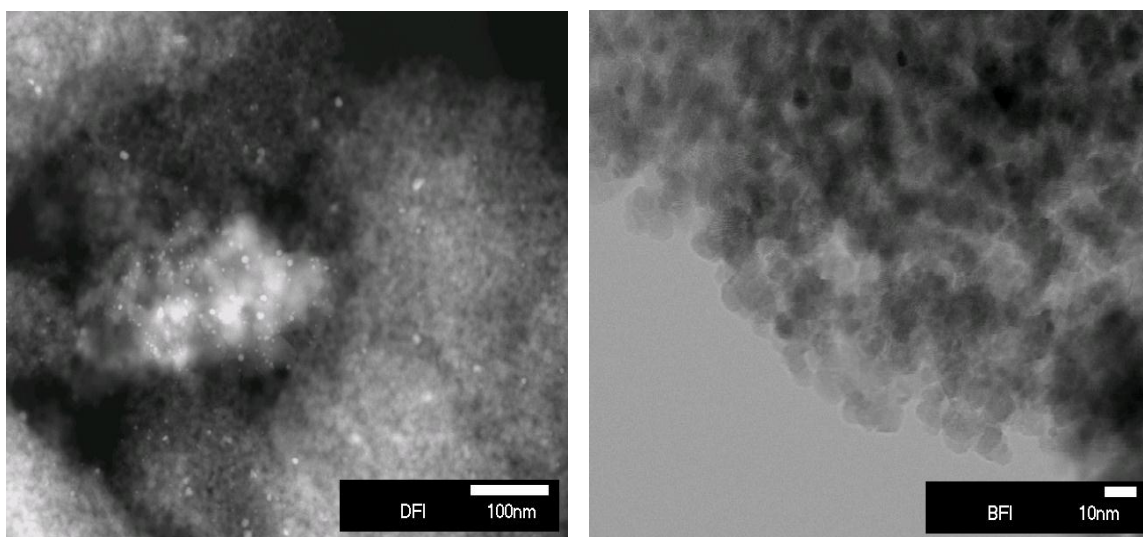


Figura 3.51 Micrografía (MET) de la distribución de tamaño de partícula del catalizador DP-0.7 y Figura 3.52 Micrografía (MET-AR) del catalizador DP-0.7

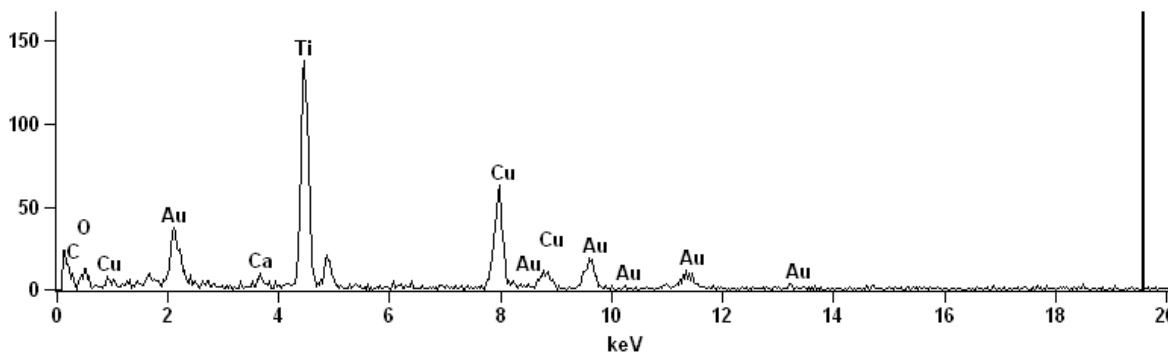


Figura 3.53 EDX del catalizador DP-0.7

Los análisis TEM se realizaron para todas las muestras, con el fin de determinar el tamaño de partícula metálica y la distribución de las mismas, en función de las cantidades de dopaje.

Los resultados del tamaño de partícula del oro se presentan en la tabla 3.7. El método de inclusión de las partículas sin duda es el parámetro más importante que influye en el tamaño de las partículas, lo que de acuerdo a los resultados obtenidos, se obtiene que la técnica sol-gel conduce a las partículas de oro más pequeñas. El tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de gran importancia, ya que mientras más pequeñas son las partículas mayor resulta la actividad fotocatalítica, siendo la actividad mayor para aquellas con diámetros menores a 8 nm. Los resultados de este análisis no concuerdan totalmente con los de DRX, puesto que para fotocatalizadores sol-gel se encontró por DRX que existen nanopartículas de oro de diámetro superior a 17 nm. Es probable que debido al método de preparación de muestras para el análisis TEM, no sea posible detectar la presencia de dichas nanopartículas, y que se encuentren segregadas del soporte  $\text{TiO}_2$ .

Por otro lado, una posible explicación que se puede dar de como se fija el oro en el  $\text{TiO}_2$  es debido a la adsorción, esto debido a que las especies de la solución en la reacción, son aniónicas y la especie adsorbente puede ser neutral ( $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que está en equilibrio con  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  (Moreau, et al., 2007).

Tabla 3.7 Diámetro promedio del tamaño de partícula metálica del oro

| Clave  | Catalizador                   | DP Au (nm) |
|--------|-------------------------------|------------|
| SG-0   | $\text{TiO}_2$                | -          |
| SG-0.5 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 0.5% | 9.3        |
| SG-1.0 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 1.0% | 2.2        |
| SG-3.0 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 3.0% | 7.0        |
| DP-1.0 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 1.0% | 5.7        |
| DP-3.0 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 3.0% | 6.7        |
| DP-0.3 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 0.3% | 4.6        |
| DP-0.5 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 0.5% | 4.6        |
| DP-0.7 | $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 0.7% | 4.7        |

### 3.2.5.1 Determinación del porcentaje de área recubierta

Tomando el porcentaje de impregnación de los materiales, el diámetro de partícula, obtenido mediante contraste z, así como el peso atómico del oro, el diámetro atómico del oro y la densidad, se puede obtener el área de metal expuesta y el porcentaje del área recubierta del TiO<sub>2</sub> con las nanopartículas de oro, los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Porcentaje del área recubierta

| Clave  | Catalizador              | Área de metal expuesta (m <sup>2</sup> /g de catalizador) | Área recubierta (%) |
|--------|--------------------------|---|---------------------|
| SG-0   | TiO <sub>2</sub>         | –   | –                   |
| SG-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 0.17  | 0.03                |
| SG-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 1.41  | 0.31                |
| SG-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 1.33  | 0.33                |
| DP-1.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 1.0% | 0.55  | 0.08                |
| DP-3.0 | Au/TiO <sub>2</sub> 3.0% | 1.39  | 0.22                |
| DP-0.3 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.3% | 0.20  | 0.03                |
| DP-0.5 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.5% | 0.34  | 0.05                |
| DP-0.7 | Au/TiO <sub>2</sub> 0.7% | 0.46  | 0.07                |

Los valores de la tabla anterior deben de ser considerados con reserva, específicamente para los calculados para el método Sol-Gel, puesto que no todo el oro se encuentra en partículas de ese diámetro de acuerdo con lo calculado a partir de DRX. Sin embargo, no es posible estimar que tanto es menor el valor del área recubierta, puesto que por las técnicas utilizadas no es posible calcular el porcentaje del oro que se encuentra en nanopartículas de tamaño superior a 17 nanómetros.

### 3.3 Evaluación fotocatalítica

Para todos los materiales se realizaron pruebas previas de sellado, de fotólisis y de adsorción, con el fin de corroborar que los resultados obtenidos estén asociados a la actividad fotocatalítica. Para todos los casos se llevaron a cabo las pruebas durante 60 minutos, y monitoreando cada dos minutos. En las pruebas de sellado, no se presentaron cambios en las concentraciones de los gases analizados, ni cambios en la medición de vacío

de la celda, llevada a cabo por un medidor, como se muestra en la figura 2.8, por lo que se puede concluir que no existen fugas.

En lo referente a las pruebas realizadas en presencia de luz ultravioleta de 365 nm de longitud de onda, pero sin los materiales presentes, se llevo a cabo el monitoreo durante 60 minutos, tomando mediciones cada dos minutos, y los resultados obtenidos, no muestran cambios en las señales y concentraciones de los gases, por lo que se puede indicar que no existe fotólisis.

Para las prueba realizadas sin la presencia de luz ultravioleta, pero en presencia de los materiales, para el caso del monóxido de nitrógeno, no existe una alteración de los espectros obtenidos, por lo que también se puede asegurar, que no existe reacción alguna, sin embargo, para el metilterbutiléter, existe una adsorción importante, ya que al término de los 60 minutos de evaluación, se tiene una adsorción importante.

### 3.3.1 Evaluación fotocatalítica de monóxido de nitrógeno (NO)

Los resultados encontrados de la evaluación del monóxido de nitrógeno, de los materiales correspondientes a la síntesis Sol-Gel se observa en la figura 3.54.

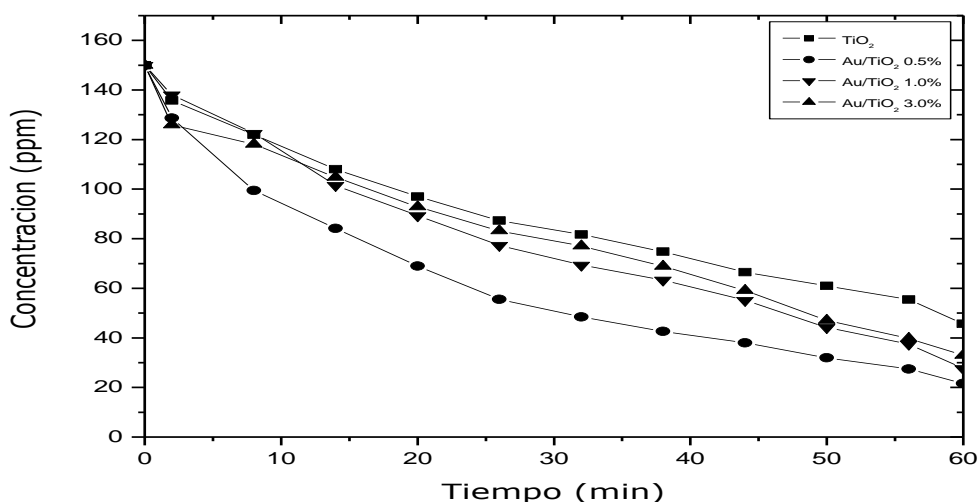


Figura 3.54 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel

Se puede observar que la menor conversión se presenta para el catalizador referencia  $\text{TiO}_2$ , que presenta una remoción cercana al 70 % a los 60 minutos. Para los materiales dopados con oro el porcentaje de actividad fotocatalítica se incrementa desde un 78 hasta un 85%, es importante hacer notar que la conversión más alta se presenta cuando se tiene una menor cantidad de oro presente en el material. Esta diferencia entre la actividad fotocatalítica puede ser debida a la incorporación del oro en tamaño nanoparticulado en el soporte. El análisis de DRX señaló que se presentan fases cristalinas, anatasa y brookita, la fase anatasa confiere mayor actividad fotocatalítica. Se comprobó por MET una buena dispersión del metal en el soporte y que el tamaño promedio de nanopartículas metálicas es de 6 nm, lo cual también provee una mayor actividad fotocatalítica de los catalizadores con oro, con respecto a la actividad que presenta el material referencia.

En cuanto a los resultados encontrados de la evaluación de los materiales correspondientes a la síntesis mediante la técnica de deposición-precipitación los resultados se presenta en la figura 3.55.

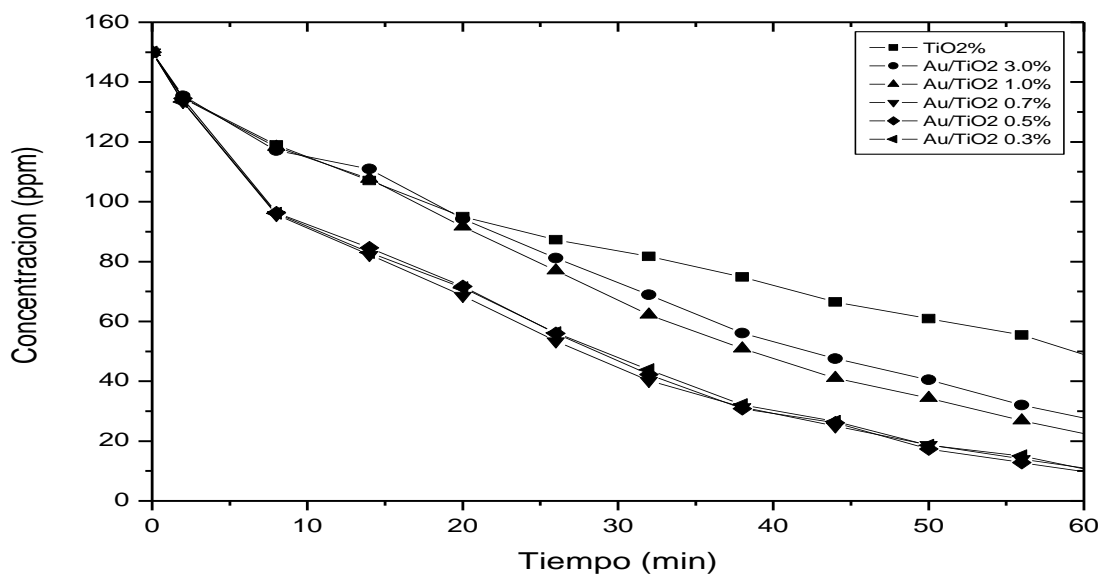


Figura 3.55 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación

Se puede observar que la menor conversión se presenta para el catalizador referencia  $\text{TiO}_2$ , que presenta una remoción cercana al 70 % a los 60 minutos. Para los materiales dopados con oro el porcentaje de actividad fotocatalítica se incrementa desde un 85 hasta un 96%, de acuerdo a los resultados obtenidos. Cuando el oro se presenta en el material, tanto el tamaño de partícula como el porcentaje de remoción no cambian de forma notable, ya que en ambos casos el tamaño de partícula se encuentra alrededor de los 4.6 nm y la actividad fotocatalítica se encuentra alrededor del 96%, la fase anatasa confiere mayor actividad fotocatalítica. Se comprobó por MET una buena dispersión del metal en el soporte y que el tamaño promedio de nanopartículas metálicas es de 5 nm, lo que provee una mayor actividad fotocatalítica.

En la tabla 3.9 se presentan los resultados de conversión, para cada una de las actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Tabla 3.9 Porcentajes de conversión de NO

| Clave  | NO<br>% de remoción |
|--------|---------------------|
| SG-0   | 69.40               |
| SG-0.5 | 78.12               |
| SG-1.0 | 81.44               |
| SG-3.0 | 85.62               |
| DP-1.0 | 84.99               |
| DP-3.0 | 80.90               |
| DP-0.3 | 93.71               |
| DP-0.5 | 93.96               |
| DP-0.7 | 93.24               |

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja y de acuerdo a la figura 3.56, se puede observar que al tiempo 0 se presenta un arreglo de líneas en un intervalo de 1750 a 1950  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al monóxido de nitrógeno (NO), en 1607  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al bióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y en 2225  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) no se presentan en el espectro señales asociadas. Es alrededor de los 30

minutos que se presenta una pequeña cantidad de óxido nítrico, lo que se relaciona con la degradación fotocatalítica del monóxido de nitrógeno, el cual se descompone hasta casi desaparecer alrededor de los 60 minutos, no se presenta la formación de bióxido de nitrógeno en ningún momento de la reacción y con la formación de pequeñas cantidades de oxido nítrico, estos resultados sugieren el mecanismo propuesto por Bowering, ecuaciones 60-67, (Bowering, et al., 2006), en el cual se presentan pequeñas formaciones de NO<sub>2</sub> y la separación del NO en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

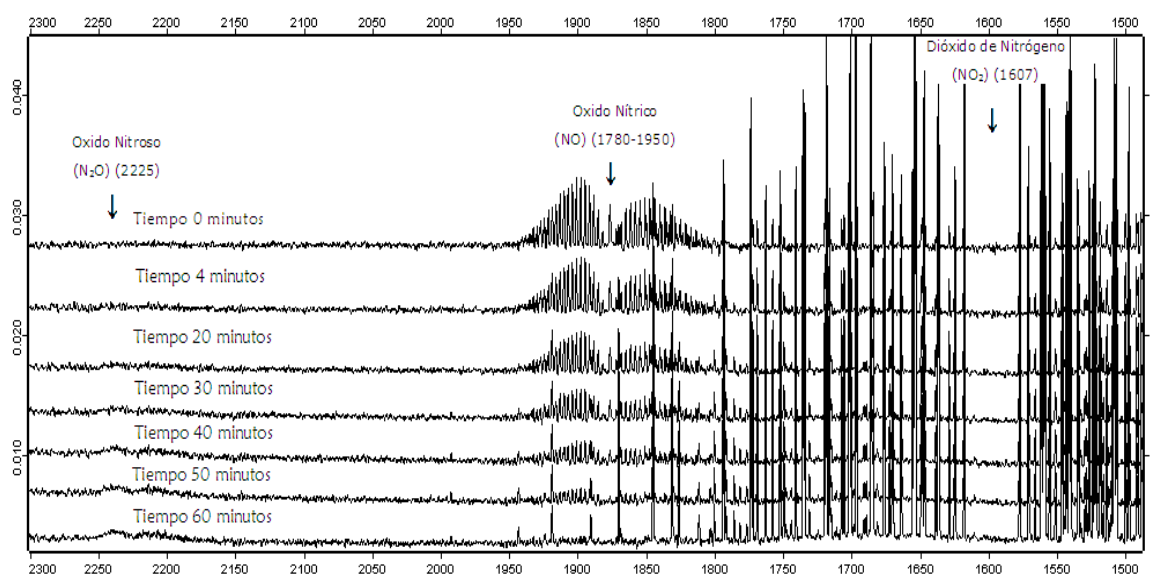
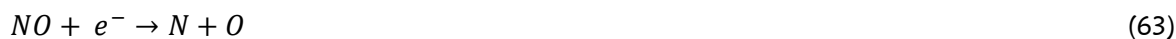


Figura 3.56 Evaluación fotocatalítica de 150 ppm de NO de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición–precipitación





### 3.3.2 Evaluación fotocatalítica de metilterbutiléter (MTBE)

Los resultados de la evaluación del metilterbutiléter, de los materiales correspondientes a la síntesis sol-gel se observa en la figura 3.57, se puede observar que la conversión es relativamente lenta para el  $\text{TiO}_2$ , sin embargo a los 6 minutos se iguala al resto de los catalizadores, aproximadamente la remoción es cercana al 90 %, logrando tener una conversión completa alrededor de los 16 minutos. Es importante hacer notar que no se aprecia un menor grado de conversión con los materiales dopados con oro, del 3.0 al 0.5%.

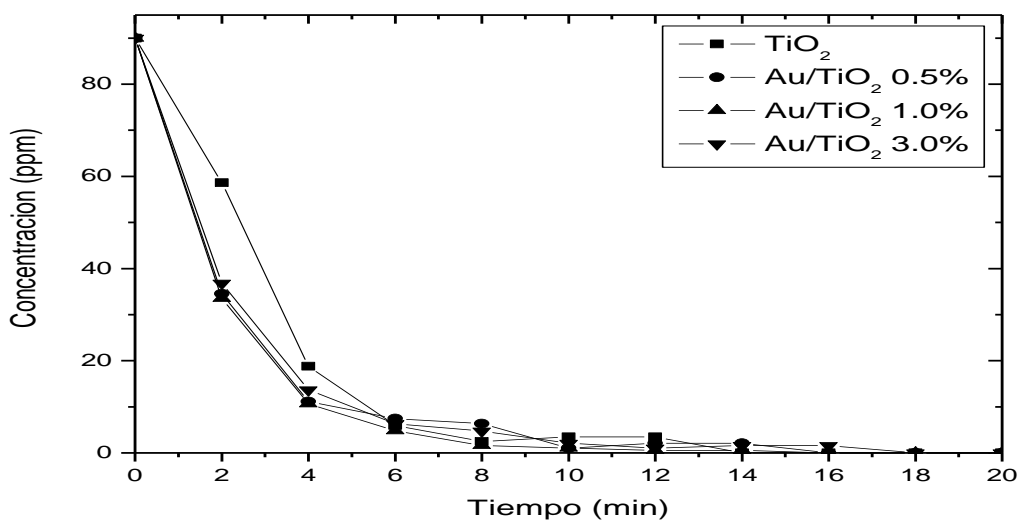


Figura 3.57 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica Sol-Gel

En los resultados de la evaluación del metilterbutiléter, correspondientes a los materiales obtenidos mediante la síntesis por deposición-precipitación se puede observar en la figura 3.58, se presenta una conversión del 100% a los 16 minutos. Es importante hacer notar que no toda la conversión se debe a una actividad fotocatalítica, esto es debido a que en las pruebas de adsorción efectuadas existe un grado de adsorción, por lo que se puede inferir que los resultados obtenidos para el MTBE son el resultado de actividad fotocatalítica y adsorción.

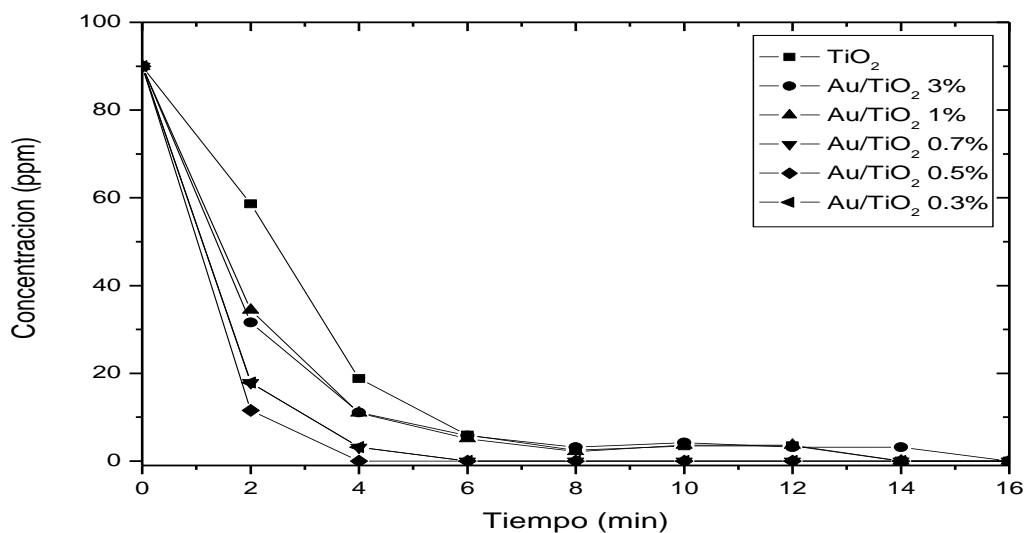


Figura 3.58 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición-precipitación

En la tabla 3.10 se presentan los resultados de conversión, para cada una de las fotoactividades de los materiales sintetizados.

Tabla 3.10 Porcentajes de conversión del MTBE

| Clave  | MTBE De remoción |
|--------|------------------|
| SG-0   | 100%-14 min      |
| SG-0.5 | 100%-16 min      |
| SG-1.0 | 100%-16 min      |
| SG-3.0 | 100%-18 min      |
| DP-1.0 | 100%-14 min      |
| DP-3.0 | 100%-14 min      |
| DP-0.3 | 100%-6 min       |
| DP-0.5 | 100%-4 min       |
| DP-0.7 | 100%-6min        |

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja y de acuerdo a la figura 3.59, se puede observar que al tiempo 0 se presentan los enlaces C-H (2986, 3015  $\text{cm}^{-1}$ ), terbutil (1371  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O-C (1208  $\text{cm}^{-1}$ ), O-CH<sub>3</sub> (1092  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondientes al metilterbutiléter, desde el inicio de la reacción se percibe un decremento en las intensidades de estos enlaces, los cuales desaparecen completamente a los 4 minutos, no presentándose la formación de acetona, terbutilformato, terbutilalcohol, ácido fórmico, iso-buteno, formaldehído, metanol y ácido acético, los cuales, por referencias bibliográficas, podrían presentarse como subproductos de la reacción (Akbar, et al 2008)(Araña, et al., 2008)(Aikaterini, et al., 2008)(Preis, et al., 2005). Sin embargo, debido a la velocidad de degradación del MTBE, no se percibe la presencia de la acetona en la reacción. En este sentido, el único subproducto presente es el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual se incrementa de forma gradual, conforme avanza la reacción.

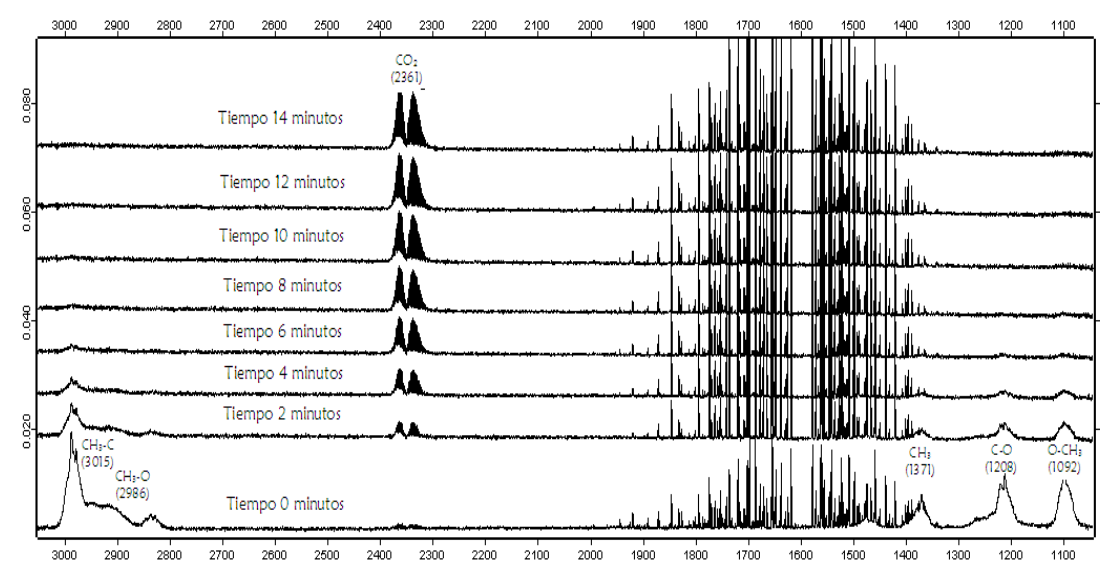
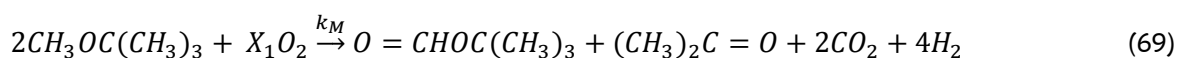
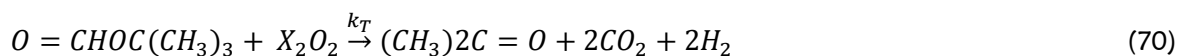


Figura 3.59 Evaluación fotocatalítica de 90 ppm de MTBE de los catalizadores obtenidos mediante la técnica deposición – precipitación

Boulamanti (Boulamanti, et al., 2008) propone las siguientes reacciones:





### 3.4 Discusión de resultados

Con el fin de obtener materiales que permitan llevar a cabo reacciones fotocatalíticas efectivas, se sintetizaron materiales con la inclusión de oro, el cual tiene la función de modificar el tiempo de recombinación, aumentando el tiempo de vida del par electrón-hueco, así como de favorecer la formación de dicho par bajo la incidencia de radiación en el espectro visible.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que empleado la técnica de deposición-precipitación, se obtienen materiales con mejores características en comparación con los materiales obtenidos mediante la técnica sol-gel, dentro de estas características, se obtiene una mejor dispersión del oro sobre el soporte, tamaño de partícula metálica homogéneo, y materiales que pueden ser empleados con energía de activación en el espectro visible.

Esto puede deberse a que el oro se deposita sobre el soporte seco y calcinado y que dada la temperatura de calcinación, 300 °C, ya no altera de forma significativa el área del soporte, éstas condiciones difieren con la técnica de sol-gel, en la cual el oro es incorporado en la reacción, desde la formación del dióxido de titanio, y en la cual si existe una interacción, con todos los componentes de la reacción, lo que provoca variaciones importantes de tamaño de partícula metálica. Entre las modificaciones podrían encontrarse oro dentro del sistema poroso donde existen problemas de difusión para reactivos y productos. Otro problema puede ser la oclusión de poros. Esta consideración puede ser confirmada con las áreas superficiales obtenidas, ya que las áreas obtenidas mediante deposición-precipitación, presentan uniformidad en cuanto al valor obtenido, lo cual no sucede con la técnica sol-gel, porque se observa, que el área superficial disminuye, mientras mas grande es la concentración de oro incluida en la síntesis de los materiales. De acuerdo con los resultados DRX existen nanopartículas de oro del diámetro superior a los 17 nm, los cuales no se aprecian por microscopía TEM, debido probablemente a que se encuentran segregadas del  $TiO_2$  y no favorecen la actividad fotocatalítica.

---

Dentro de la síntesis mediante deposición-precipitación, el empleo de urea en la técnica presenta una relevancia especial, la cual se debe a que la urea permite la descomposición progresiva en la solución liberando iones  $\text{OH}^-$  con lo que se aumenta gradualmente el pH medio hasta un valor de 8, haciendo posible la precipitación lenta de hidróxidos sobre el soporte y evitando con esto un aumento rápido del pH, que podría inducir la precipitación en la solución del oro, de esta forma se logra depositar una gran cantidad del oro sobre el soporte.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la fórmula de radio medio de partícula, obtenidos a partir de los resultados de área superficial, así como de los resultados obtenidos mediante la fórmula de Debye-Scherrer, obtenidos de los difractogramas de rayos X y de la microscopía electrónica de transmisión, se presentan una correlación aceptable del tamaño del cristalito de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, el cual se encuentra en el orden de los 6-17 nm, existe una sensibilidad mayor a los resultados obtenidos mediante el radio medio de partícula, debido al área superficial, sin embargo, como resultado de aproximación es aceptable, lo que permite corroborar, por las técnicas empleadas, que el tamaño de cristalito es constante en cuanto a los resultados obtenidos.

La correlación de técnicas, presenta resultados divergentes para tamaño de partícula metálica del oro presente en las muestras. El oro de los materiales obtenidos mediante la técnica sol-gel, si presentan picos característicos en el difractograma, y aplicando la fórmula Debye-Scherrer, los resultados obtenidos dan como resultado partículas del orden de los 20 nm, situación que contrasta con lo visto en las micrografías TEM, en que las partículas del oro se encuentran en un orden mucho menor, entre 2-9 nm, Esto se interpreta como la presencia de nanopartículas de oro de diámetro del orden de 20 nm (ante la evidencia de DRX) y de forma simultánea nanopartículas altamente dispersas en el  $\text{TiO}_2$  en tamaño entre 2 y 9 nm. Éstas últimas partículas son las que toman parte en la actividad fotocatalítica del fotocatalizador, mientras que las de 20 nm no tienen participación. En cuanto a los materiales obtenidos mediante deposición-precipitación, debido a que los difractogramas no presentan los picos característicos del oro en el difractograma, se asume que la mayoría del oro depositado se encuentra de acuerdo a lo determinado en los resultados del análisis TEM.

---

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis, se encuentra una clara diferencia en los plasmones de los materiales sintetizados. Cada metal presenta una banda de absorción característica, identificada por una cresta alrededor de la longitud de onda conocida como banda plasmón, que para el oro metálico está entre 550 y 560 nm (Xu, et al., 2002). En relación a los materiales sintetizados mediante deposición-precipitación, el plasmón se encuentra en el orden de 560 nm, la absorción se relaciona con el tamaño de la nanopartícula de oro y su porcentaje presente en los materiales. En los espectros de los materiales preparados por DP, lo cual está relacionado con una mayor dispersión del oro en forma de nanopartículas y que corrobora los resultados obtenidos por XRD y TEM.

La selección del equipo de evaluación fotocatalítica, se llevó a cabo debido a la necesidad de evaluar en tiempo real y con la particularidad de poder tomar mediciones, aun en segundos, sin necesidad de desmontar la celda de reacción para tomar la muestra y medirla, ya que la celda, al contar con dos ventanas de KBr, permite que el láser pueda atravesar toda la celda de reacción, llevando el análisis de forma instantánea, de los gases contaminantes. El análisis se lleva tomando un espectro al tiempo 0 y posteriormente, tomando espectros cada 2 minutos, y obteniendo las diferencias entre los espectros obtenidos, y el espectro original, mediante la diferencia de área, en picos característicos.

En cuanto a la comparación con trabajos previos, se puede puntualizar que a la fecha no existen trabajos previos de evaluación fotocatalítica empleando la configuración: Au/TiO<sub>2</sub>-NO o Au/TiO<sub>2</sub>-MTBE para la remoción en fase gas, por lo que en una primera instancia el sistema desarrollado es una aportación original de este trabajo.

En cuanto a la comparación con trabajos similares, se puede especificar lo siguiente:

1.- De los trabajos llevados a cabo empleado el monóxido de nitrógeno, el trabajo de Hashimoto reporta una conversión de 92% en un tiempo de 3 horas, empleando TiO<sub>2</sub> elaborado por su grupo de investigación, lo cual, comparado con ésta tesis, se obtuvo una conversión del 96%, en un tiempo máximo de 1 hr, con una lámpara de longitud de onda de 365 nm, lo cual aporta una mejora sustancial de los resultados obtenidos.

---

2.- En comparación con las investigaciones realizadas, con MTBE en fase gas, se tienen resultados no concluyentes que difieren sustancialmente entre los diferentes grupos de investigación: Boulomanti, reporta una conversión del 99.9% en 77 segundos, para una concentración de 2100 ppm, con TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, lo que puede atribuirse a que se utilizó una lámpara de 254 nm, de mayor intensidad, sin embargo, Galanos, empleo la misma intensidad de longitud de onda, para una concentración de 500 ppm, y con un catalizador desarrollado por los autores, reporta una conversión de 100%, en un tiempo de 180 minutos de exposición, lo anterior implica diferencias notables en los resultados obtenidos en este trabajo, ya que se obtuvo una conversión de 100% en un tiempo de 4 minutos con una lámpara con longitud de onda de 365 nm.

El efecto dominante en la actividad fotocatalítica se puede deber a una separación de cargas más eficiente de los pares huecos-electrones en el semiconductor, debido a la presencia de nanopartículas de oro, que desempeñan el papel de trampas efectivas para los electrones (Iliev, et al., 2007), esto aunado a una mayor dispersión de las nanopartículas del oro sobre el soporte. Por lo tanto la reducción de la tasa de recombinación de electrones-huecos mejora la tasa de conversión fotocatalítica. Otro aspecto relevante es la fase anatasa como fase fotocatalíticamente activa, que para los materiales obtenidos, es la que se presenta en mayor proporción. En cuanto al porcentaje de oro presente en el soporte, la técnica de deposición-precipitación, en presencia de porcentajes bajos de oro, presentaron los mejores actividades fotocatalíticas. Esta serie de elementos en conjunto podrían explicar porque en nuestro caso, la actividad observada para la fotodegradación de NO y MTBE aumenta cuando existe presencia de oro, en comparación con el TiO<sub>2</sub> solo.

En comparación con la catálisis heterogénea, un área superficial específica grande, promueve una rápida conversión de contaminantes, debido a una mayor exposición de sitios activos sin embargo, en las reacciones de fotocatalisis heterogénea, el área superficial tiene un efecto de menor importancia cuando es comparado con otras propiedades fotofísicas, como lo son las fases cristalinas y el tamaño de partícula metálico nanométrico. Los resultados obtenidos muestran resultados prometedores para ser escalados en la implementación de pruebas piloto, para su posterior aplicación en sistemas industriales. Ya que se obtuvieron resultados cercanos al 100% para los contaminantes probados.

---

Del planteamiento y desarrollo de la tesis, los resultados obtenidos empleando Au/TiO<sub>2</sub> en reacciones fotocatalíticas con contaminantes en fase gas, pueden ser el inicio de una serie de investigaciones, que contribuyan a proporcionar soluciones a los problemas de contaminación atmosférica.



---

# Conclusiones

---

---

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

- Se obtuvieron mediante síntesis materiales Au/TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel y deposición-precipitación.
- Los materiales sintetizados son mesoporosos, presentan fase anatasa como fase predominante, tamaño de partícula metálica que se encuentra en el rango de 4-7-9 nm para los materiales sintetizados por DP, área superficial con un máximo de 160 m<sup>2</sup>/g, se obtuvo desplazamiento a la región de espectro visible y una disminución de E<sub>g</sub>.
- En las pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores fueron evaluados en presencia de NO (150 ppm) y de MTBE (90ppm), con asistencia de luz UV cercano al visible (367 nm), presentando la mejor conversión para el NO de un 96% en 60 minutos y de un 100% para el MTBE en un tiempo de 4 minutos.
- Los subproductos de las fotoreacciones, para el caso del NO es el NO<sub>2</sub>, en una concentración mínima, y para el caso del MTBE el subproducto es CO<sub>2</sub>, con lo que se minimiza la formación del O<sub>3</sub> troposférico.
- La inclusión del oro, aumenta los tiempos de recombinación, el cual se ve reflejado en el aumento de la conversión fotocatalítica.
- Aún cuando existen varios factores que influyen en una mejor actividad fotocatalítica, no se puede determinar cuál es el factor más relevante, sin embargo lo que se puede aseverar es que, de acuerdo a los resultados obtenidos, mientras menor cantidad de dopaje en el semiconductor, se presenta una mayor actividad fotocatalítica, que también se puede relacionar con el tamaño de partícula metálica, que minimiza los tiempos de recombinación por hueco-electrón.

---

# Referencias Bibliográficas

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrios A., Pichat P. 2005. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry*. 35:655-663.
- Aikaterini B., Philippopoulos C.J. 2008. Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether in the gas-phase: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 160:83-87.
- Akbar E., Nasser S., Yadollahi B., Mesdaghinia A., Vaezi F., Nabizadeh R., Nazmara S. 2008. Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) in contaminated water by ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 83:1447-1453.
- Ao C.H., Lee S.C., Mak C.L., Chan L.Y. 2003. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO<sub>2</sub>: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied catalysis B: Environmental*. 42:119-129.
- Baolong Z., Baishun C., Keyu S., Shangjin H., Xiaodong L., Zongjie D., Kelian Y. 2003. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO<sub>2</sub> porous microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*. 40:253-258.
- Bautista S.A. 2006. Absorción óptica como método de seguimiento en el control del tamaño de nanopartículas de Au y Ag soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal. Mexico. pp. 5
- Bhatkhande D. S., Pangarkar V.G., Beenackers A. 2001. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77:102-116.
- Bieber H., Gilliot P., Gallart M., Keller N., Keller V., Begin-Colin S., Pihini C., Millot N. 2007. Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders. *Catalysis Today*. 122:101-108.
- Bowering N., Walker G. S., Harrison P. G. 2006. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental*. 62: 208-216.

- 
- 
- Brinker C.J., Scherer G.W. 1990. Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press. United States of America.
  - Brosillon S., Lhomme L., Vallet C., Bouzaza A., Wolbert D. 2008. Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78:232-242.
  - Candal R.J., Bilmes S.A., Blesa M.A. 2001. *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. Blesa (Editor). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. *Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Buenos Aires, Argentina. pp. 84-85.
  - Cellier C., Lambert S., Gaigneaux E.M., Poleunis C., Ruaux V., Eloy P., Lahousse C., Bertrand P., Pirard J.P., Grange P. 2007. Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70:406-416.
  - Centeno M. A., Paulis M., Montes M., Odriozola J.A. 2005. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 177-183.
  - Christensen P.A., Curtis T.P., Egerton T.A., Kosa S.A.M., Tinlin J.R. 2003. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. Coli suspensions by titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 41:371-386.
  - Costa Lorenzo, Costa Fulvio. 2007. Método de preparación de aerogeles. Numero de patente 2283785. España.
  - Cui W., Feng L., Xu C., Lu S., Qiu F. 2004. Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano-film. *Catalysis communications*. 5:533-536.
  - Dalton J.S., Janes P.A., Jones N.G., Nicholson J.A., Hallam K.R., Allen G.C. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach. *Environmental Pollution*. 120: 415-422.

- 
- 
- Debeila M.A., Coville N.J., Scurril M.S., Hearne G.R., Witcomb M.J. 2004. Effect of pretreatment variables on the reaction of nitric oxide (NO), with Au-TiO<sub>2</sub>: DRIFTS studies. *J. Phys. Chem. B* 108:18254-18260.
  - Denkwitz Y., Zhao Z., Hormann U., Plzak V., Behm R.J. 2007. Stability and deactivation of unconditioned Au/TiO<sub>2</sub> catalysts during CO oxidation in a near-stoichiometric and O<sub>2</sub>-rich reaction atmosphere. *Journal of Catalysis*. 251:363-373.
  - Didier R. 2007. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today*. 122:20-26.
  - Domenech X., Jardim W. F., Litter M.I. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Blesa (Editor). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. *Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Buenos Aires, Argentina. pp. 23.
  - Fernández Ibáñez Pilar, 2003. Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Universidad de Granada. España. pp 31.
  - Fox M.A., Dulay M.T. 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 93:341-357.
  - Fujishima A., Zhang X. 2006. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R. Chimie*. 9:750-760.
  - Galanos E., Pouloupoulos S., Philippopoulos C. 2002. Photocatalytic destruction of methyl. *Journal of Environmental Science and Health*. 1665-1675.
  - Garfias F., Diaz L. 2003. Gasolinas Oxigenadas. La experiencia Mexicana. UNAM-IMP-FCE. Mexico, Primera Edición. pp. 20, 22, 27,31,36
  - Garin F. 2001. Mechanism of NO<sub>x</sub> decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 222:183-219.
  - Gartner M., Dremov V., Muller D., Kisch H. 2005. Bandgap widening of titania through semiconductor support interactions. *ChemPhysChem*. 6:714-718.

- 
- 
- Gennequin C., Lamallem M., Cousin R., Siffert S., Aissi F., Aboukais A. 2007. Catalytic oxidation of VOCs on Au/Ce-Ti-O. *Catalysis Today*. 122:301-306.
  - Guillard C., Debayle D., Gagnaire A., Jaffrezic H., Hermann J.M. 2004. Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> films prepared by PECVD and sol-gel methods. *Materials Research Bulletin*. 39:1445-1458.
  - Guzman C., Del Angel G., Gomez R., Galindo F., Zanella R., Torres G., Angeles Chavez C., Fierro J.L.G. 2009. Gold particle size determination on Au/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts by means of carbón monoxide, hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy. *Journal of Nano Research*. 5:13-23.
  - Hamad S. Catlow C.R.A., Woodley S.M., Lago S., Mejias J.A. 2005. Structure and stability of small TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 109:15741-15748.
  - Haruta M. 2002. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH*. 6:102-115.
  - Hashimoto K., Fujishima A., Hiroshi I., Fujishima A. 2005. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 44:8269-8285.
  - Hashimoto K., Wasada K., Osaki M., Shono E., Adachi K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolita composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere. *Applied Catalysis B: Environmental*. 30:429-436.
  - Hench L.L., West J.K. 1990. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90:33-72.
  - Herrmann J. M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 34:49-65.
  - Hermans L.A.M., Geus J.W. 1979. Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation. *Studies in surface science and catalysis*. 3:113-130.
  - Hoffmann M.R., Martín S.T., Choi W., Bahnemann D.W. 1995. Environmental application of semiconductors photocatalysis. *Chem. Rev.* 95:69-96.
  - Hutchings G.J. 2007. A golden for green chemistry. *Catalysis Today*. 122:196-200.

- 
- Iliev V., Tomova D., Bilyarska L., Tyuliev G. 2007. Influence of the size gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 263:32-38.
  - Jasin D., Abu-Rabi A., Mentus S., Jovanovic D. 2007. Oxygen reduction reaction on spontaneously and potentiodynamically formed Au/TiO<sub>2</sub> composite surfaces. *Electrochimica Acta*. 52:4581-4588.
  - Jung K. Y., Park S. B., Jang H. D. 2004. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl<sub>4</sub>. *Catalysis Communications*. 5:491-497.
  - Kamat P.V. 2002. Photophysical photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 106:7729-7744.
  - Kawahara T., Soejima T., Mitsui T., Kiyonaga T., Tada H., Ito S. 2005. Photoinduced dissolution and redeposition of Au nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*. 286:816-819.
  - Kikuyama S., Matsukuma I., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. 2002. A role of components in Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sorbent for removal of NO and NO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*. 226:23-30.
  - Kim D.H., Choi D.K., Kim S.J., Lee K.S. 2008. The effect of phase type on photocatalytic activity in transition metal doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Catalysis Communications*. 9:654-657.
  - Kim S.B., Hong S.C. 2002. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 35:305-315.
  - Krysa J., Waldner G., Ankova M. H., Jirkovsky J., Grabner G. 2006. Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO<sub>2</sub> layer. Roles of adsorption processes and mechanistic complexity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 64: 290-301.
  - Ku Y., Ma C. M., Shen Y. S. 2001. Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO<sub>2</sub>-coated nonwoven fiber textile. *Applied Catalysis B: environmental*. 34:181-190.



- 
- 
- Kuo C. N., Chen H. F., Lin J. N., Wan B. Z. 2007. Nano-gold supported on TiO<sub>2</sub> coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air. *Catalysis Today*. 122:270-276.
  - Lasser-Carrillo L.E. 2006. Situación actual del MTBE (metil terbutil eter) en sistemas acuíferos. *Ingeniería Hidráulica en México*. XXI:117-123.
  - Ledezma S. J.J. 2007. Combustión catalítica de cloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, manganeso y hierro. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey. Mexico. pp. 20-22.
  - Lee M.S., Hong S.S., Mohseni M. 2005. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO<sub>2</sub>-AG particles with sol-gel method using reduction agent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 242:135-140.
  - Lee M., Lee C., Chul L. K. 1999. Microstructure and surface plasmon absorption of sol-gel prepared Au nanoclusters in TiO<sub>2</sub> thin films. *Nanostructured Materials*. 11:195-201.
  - Li F.B., Li X.Z., Ao C.H., Hou M.F., Lee S.C. 2004. Photocatalytic conversion of NO using TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> catalysts in ambient air environment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 54:275-283.
  - Li H., Wang J., Li H., Yin S., Sato T. 2009. High thermal stability thick wall mesoporous titania thin films. *Materials Letters*. 63:1583-1585.
  - Lin Y. 2008. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *Materials Letters*. 62:1246-1248.
  - Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95:735-758.
  - Lobmann P. 2005. Soluble powders as precursors for TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of sol-gel Science and Technology*. 33:275-282.
  - Lopez T., Hernandez V. J., Gomez R., Tzompantzi F., Sanchez E., Bokhimi X., Garcia A. 2001. Photodecomposition of 2,4-dinitroaniline on Li/TiO<sub>2</sub> and Rb/TiO<sub>2</sub> nanocrystallite sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 167:101-107.

- Lopez R.R. 2011. Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con metales de transición. Universidad Autónoma Metropolitana. Mexico. pp 80-81.
- Madhulsudan R. K., Manorama S.V., Ramachandra R.A. 2002. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and physics*. 78:239-245.
- Matsushita Y., Ohba N., Kumada S., Sakeda K., Suzuki T., Ichimura T. 2008. Photocatalytic reactions in microreactors. *Chemical Engineering Journal*.135S:S303-S308.
- Meulen T.V.D., Mattson A., Osterlund L. 2007. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Role of surface intermediates. *Journal of Catalysis*. 251:131-144.
- Mirescu A., Berndt H., Martin A., Prube U. 2007. Long-term stability of a 0.45% Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in the selective oxidation of glucose at optimized reaction conditions. *Applied Catalysis A: General*. 317:204-209.
- Molina L.T., Molina M.J. 2002. La calidad del aire: un problema local y global. Molina L.T., Molina M.J. (Coordinadores). La calidad del aire en la megaciudad de México. Fondo de Cultura Económica. D.F. Mexico. pp. 41.
- Moreau F., Bond G. 2006. Gold on titania catalysts, influence of some physicochemical parameters on the activity and stability for the oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*. 302:110-117.
- Mori R., Takahashi M., Yoko T. 2004. 2D spinodal phase-separated TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel process and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*. 39:2137-2143.
- Nad, S., Sharma P., Roy I., Maitra A. 2003. Anomalous nanostructured titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 264:89-94.
- Ollis D.F. 2005. Kinetic disguises in heterogeneous photocatalysis. *Topics in Catalysis*. 35:217-223.

- 
- Orlov A., Jefferson D. A., Tikhov M., Lambert R. M. 2007. Enhancement of MTBE photocatalytic degradation by modification of  $\text{TiO}_2$  with gold nanoparticles. *Catalysis Communications*. 8:821-824.
  - Ou H.H., Lo S.L. 2007. Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over  $\text{TiO}_2$ : The effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene. *Journal of Hazardous Materials*. 146:302-308.
  - Park M. S., Kang M. 2008. The preparation of the anatase and rutile forms of Ag- $\text{TiO}_2$  and hydrogen production from methanol/water decomposition. *Materials Letters*. 62:183-187.
  - Park S., Joo H., Kang J. W. 2003. Photodegradation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) vapor with immobilized titanium dioxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 80:73-84.
  - Peiró M. A. M., 2003. Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde. Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenolicos. Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves. *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España. pp. 26.
  - Pérez López Gustavo. 2008. Efectos de la Adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la Actividad Catalítica del Ni y Pt Soportados en  $\text{TiO}_2$  y en Óxidos Mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Uiversidad Autonoma Metropolitana. México. pp. 57.
  - Preis S., Kachina A., Santiago N.C., Kallas J. 2005. The dependence on temperature of gas-phase photocatalytic oxidation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol. *Catalysis Today*. 101:353-358.
  - Quantachrome Corporation. Autosorb Multistation Gas Sorption System Manual. pp II-1
  - Raulio M., Pore V., Areva S., Ritala M., Leskela M., Linden M., Rosenholm J. B., Lounatmaa K., Salkijona-Salonen M. 2006. Destruction of *Deinococcus geothermalis* biofilm by photocatalytic ALD and sol-gel  $\text{TiO}_2$  surfaces. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 33:261-268.
  - Sanchez E., Lopez T. 1995. Effect of the preparation method of the band gap of titanium ann platinum-titania sol-gel materials. *Materials Letters*. 25:271-275.

- 
- 
- Schumacher B., Plzak V., Cai J., Behm R.J. 2005. Reproducibility of highly activate Au/TiO<sub>2</sub> catalyst preparation and conditioning. *Catalysis Letters*. 101:215-224.
  - Silveyra R., De la Torre S. L., Antunez F. W., Collins M. V., Aguilar E. A. 2005. Doping of TiO<sub>2</sub> with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation. *Catalysis Today*. 107-108:602-605.
  - Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Appl. Chem*. 57:603-619.
  - Sonawane R.S., Dongare M.K. 2006. Sol-gel synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 243:68-76.
  - Stathatos E., Lianos P., Tsakiroglou C. 2004. Highly efficient nanocrystalline titania films made from organic/inorganic nanocomposite gels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 75:255-260.
  - Subramaniam V., Wolf E.E., Kamat P.V. 2003. Influence of metal/metal ion concentration on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-Au composite nanoparticles. *Langmuir*. 19:469-474.
  - Teichner S.J. 2008. The origins of photocatalysis. *J Porous Mater*. 15:311-314.
  - Wang C., Pagel R., Dohrmann J., Bahnemann D. 2006. Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis. *C.R. Chimie*. 9:761-773.
  - Vorontsov A.V., Kozlov D.V., Smirniotis P.G., Parmon V.N. 2005. TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation: III gas-phase reactors. *Kinetics and catalysis*. 46:437-444.
  - Watson S., Beydoun D., Scott J., Amal R. 2004. Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis. *Journal of nanoparticle Research*. 6:193-207.
  - Weiher N., Bus E., Delannoy L., Louis C., Ramaker D.E., Miller J.T., Van B.J.A. 2006. Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions. *Journal of Catalysis*. 240:100-107.

- 
- Wilke K., Breuer H.D. 1999. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 121:49-53.
  - Wu C., Yue Y., Deng X., Hua W., Gao Z. 2004. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*. 93-95:863-869.
  - Wu J.C.S., Cheng Y. T. 2006. In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation. *Journal of Catalysis*. 237:393-404.
  - Wu S.H., Zheng X.C., Wang S.R., Han D.Z., Huang W.P., Zhang S.M. 2004. TiO<sub>2</sub> supported nano-Au catalysts prepared via solvated metal atom impregnation for low-temperature CO oxidation. *Catalysis Letters*. 97:17-23.
  - Yogo K., Ishikawa M. 2000. Recent progress in environmental catalytic technology. *Catalysis Surveys from Japan*. 4:83-90.
  - Yuan Z.Y., Su B.L. 2004. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 241:173-183.
  - Xu C., Killmeyer R., Gray M.L. Khan S.U.M. 2006. Photocatalytic effect of carbon-modified n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 64:312-317.
  - Zang Y., Farnood R. 2006. Effect of hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether. *Topics in Catalysis*. 37:91-96.
  - Zanella R., Delannoy L., Louis C. 2005. Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*. 291:62-72.
  - Zanella R., Giorgio S., Henry C.R., Louis C. 2002. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *J.Phys.Chem.* 106:7634-7642.
  - Zanella R., Sandoval A., Santiago P., Basiuk V.A., Saniger J.M. 2006. New preparation method of gold nanoparticles on SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 110: 8559-8565.
  - Zhang J., Ayusawa T., Minagawa M., Kinugawa K., Yamashita H., Matsuoka M., Anpo M., 2001. Investigations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system. *Journal of Catalysis*. 198:1-8.

- Zhang S., Yu Q., Chen Z., Li Y., You Y. 2007. Nano-TiO<sub>2</sub> particles with increased photocatalytic acidity prepared by the miniemulsion method. *Materials Letters*. 61:4839-4842.
- Zhao Y., Li C., Liu X., Gu F., Jiang H., Shao W., Zhang L., He Y. 2007. Synthesis and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials letters*. 61:79-83.
- Zhu J., Deng Z., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Huang J., Zhang L. 2006. Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr<sup>3+</sup>. *Applied Catalysis B: Environmental*. 62:329-335.
- Zuo G.M., Cheng Z.X., Chen H., Li G.W., Miao T. 2006. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials B*. 28:158-163.

---

---

## DIRECCIONES ELECTRONICAS

- <http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>