



**Universidad Autónoma Metropolitana**

*Unidad Iztapalapa*

---

---

*División de Ciencias Básicas e Ingeniería*

*Departamento de Química*

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL SISTEMA  
 $TiO_2-ZrO_2$  SOL-GEL**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**Doctor en Ciencias**

**PRESENTA:**

**M. en Q. Ma. ELENA MANRÍQUEZ RAMÍREZ**

**Director de Tesis:**

**Dr. Ricardo Gómez Romero**

**MEXICO D. F.**

**ENERO 2005**

## **DEDICATORIA.**

No importa en que forma sean expresadas las palabras, éstas nunca serán suficientes para expresar los más profundos sentimientos, pero en la medida que éstas los permiten deseo dedicar, así como expresar mi amor y gratitud, en este trabajo a:

A Gonzalo, por su amor y por que aunque para el y para mi, en lo profesional hay muchas metas que superar, representa para mi un ejemplo a seguir.

y a mis hijas: Karen, Paty y Jessica que con su amor, apoyo y paciencia me han permitido alcanzar mis metas, muchas gracias.

A mis padres Rafael Manríquez y Abigaíl Ramírez, que con su enseñanza me han dado un ejemplo a seguir de superación y no de conformación.

A mis hermanos Rafael, Yolanda, Raúl, Teresa, Olivía, Rosaura, Rogelio y Roberto y por supuesto a toda la gran lista de sobrinos, en especial a Tanía que ya casi emprende este mismo camino y se que lo lograra. Gracias por su cariñ

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO el apoyo brindado en el desarrollo de esta tesis y por la beca otorgada.

A la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

a mi asesor por su gran ayuda y ejemplo:

Dr. Ricardo Gómez.

Un especial Reconocimiento a los Doctores.

Enelio Torres  
Miguel Torres  
Jin An Wang  
Maximiliano Asomoza.

Agradezco también al CONACYT por la beca otorgada, ya que sin su apoyo hubiera sido imposible seguir en este camino.

A Emma Ortíz, a Mary ( secretaria), a Guadalupe Barroso y a la Dra. Tessy. Amigos y confidentes a quien debo en gran medida un apoyo incondicional, así como una amistad como jamás espere o soñé encontrar.

A todos mis compañeros y amigos quienes son en gran parte responsables del presente documento.

Al Dr. Juan Navarrete, por su gran apoyo, muchas gracias.

---

**Resumen.**

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos al caracterizar óxidos mixtos de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , sintetizados por el método sol-gel. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: 1) medición de las propiedades texturales; 2) espectroscopias Infrarroja y Raman; 3) difracción de rayos-X; y 4) determinación de las propiedades ácidos-base mediante Termodesorción programada e infrarrojo. Estos resultados nos indican que la mezcla de los óxidos ocasiona un efecto sinérgico que cuando se tienen óxidos individuales. Conforme se incrementa el contenido de  $ZrO_2$  en el óxido mixto se obtienen áreas superficiales mayores, alcanzando un valor máximo con la relación en peso 50:50 ( $ZrO_2$ : $TiO_2$ ) de  $244 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mediante espectroscopia Raman y DRX se detectaron las vibraciones y las fases cristalográficas características de los óxidos individuales. Sin embargo, en la relación en peso 50:50 ( $ZrO_2$ : $TiO_2$ ) se detectó la formación de la fase cristalina de  $TiZrO_4$  cuando se trata térmicamente el sólido a  $600^\circ\text{C}$ . El tamaño de cristalito disminuye conforme incrementa el contenido de  $ZrO_2$  en el óxido mixto.

Los estudios de adsorción de piridina y  $CO_2$  monitoreados por FTIR y TDP- $NH_3$ , nos indican que el  $TiO_2$  posee propiedades ácidas y el  $ZrO_2$  propiedades básicas, sin embargo, al obtener los óxidos mixtos se obtienen mejores propiedades ácido-base. Estas propiedades bifuncionales se evaluaron en la reacción de 2-propanol, obteniéndose como productos propano, acetona y éter. Al poseer el  $TiO_2$  propiedades fotocatalíticas, se estudio la influencia que tendría la incorporación del  $ZrO_2$  en el óxido mixto  $ZrO_2$ - $TiO_2$ . En la foto degradación de 2,4-dinitroanilina, el óxido mixto  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (50-50) presentó la mejor actividad.

## Objetivos:

Obtener sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con mejores propiedades ácido-base que los óxidos individuales de  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{ZrO}_2$ , con propiedades semiconductoras para su aplicación en la en la fotodregradación catalítica de 2,4-dinitroanilina, para ello se hará lo siguiente:

- 1) Sintetizar los materiales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  como materiales de referencia y las diferentes mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en una relación de 10,50 y 90% en peso.
- 2) Caracterizar los diferentes sólidos mediante las técnicas de espectroscopia Raman y XRD para la identificación de las diferentes fases cristalinas y por XRD determinar el tamaño de cristalito
- 3) Determinación de los sitios Lewis y Brønsted mediante la técnica de absorción de Piridina por FTIR.
- 4) Determinación de la fuerza de los sitios mediante TPD de amoníaco.
- 5) Identificar mediante absorción de  $\text{CO}_2$  por FTIR los diferentes sitios básicos en los sólidos, ya sea enlaces monodentados o bidentados de acuerdo a como se coordinen en los diferentes materiales de titania-zirconia.
- 6) Mediante la actividad catalítica de 2-propanol, identificar la selectividad hacia propeno acetona y éter, de acuerdo a sus propiedades bifuncionales ácido-base.
- 7) Sabiendo que el  $\text{TiO}_2$  es un excelente fotocatalizador, probar los diferentes materiales en la en la fotodregradación catalítica de 2,4-dinitroanilina.

## INDICE

<b>Introducción</b>	1
<b>Antecedentes</b>	3
Oxido de zirconio	3
Oxido de titanio	8
Mezcla de óxidos de $TiO_2-ZrO_2$	14
Método Sol-Gel	15
Química de los alcóxidos metálicos	18
Hidrólisis y condensación	19
Papel del catalizador	21
Estructura de los condensados	23
Gelación	23
Añejamiento	23
Secado	23
Estabilización química, calcinación	24
Evaluación de la actividad catalítica	25
Beneficios	32
Aplicaciones actuales y futuras	33

<b>Desarrollo Experimental y Técnicas de caracterización.</b>	<b>34</b>
Análisis Térmico (ATD y ATG).	37
Análisis Textural	39
Difracción de Rayos-X	45
Espectroscopia Raman	52
Espectroscopia FTIR	55
Adsorción de piridina	58
Termodesorción programada de amoniaco	60
Adsorción CO <sub>2</sub> por FTIR	61
Microscopía Electrónica de Transmisión	65
Actividad catalítica	66
Oxidación Fotocatalítica de 2,4-Dinitroanilina	72
<b>Resultados y Discusión</b>	
Análisis textural	75
Espectroscopia Infrarroja	83
Análisis Térmico (ATD y ATG).	90
Difracción de Rayos-X	94
Espectroscopia Raman	104
Microscopía Electrónica de Transmisión	113
TPD de NH <sub>3</sub>	116
Adsorción de Piridina por FTIR	120
Adsorción de CO <sub>2</sub> por FTIR	123
Descomposición de 2-propanol.	128
Fotodegradación de 2,4-Dinitroanilina	135
Conclusiones	141
Bibliografía	143

# **Introducción**



**Introducción.**

Los óxidos de zirconio y titanio han atraído la atención por su uso potencial como catalizadores o como soportes, sin embargo, persisten diversos problemas relacionados con las propiedades texturales, así como su estabilidad a los cambios de fase cristalina en varias de sus composiciones. Estos óxidos cuando son sulfatados generan propiedades ácidas extraordinarias que los pueden colocar dentro de los sólidos superácidos. Un gran número de reacciones llevadas a cabo en procesos industriales necesitan de catalizadores con propiedades ácidas fuertes.

La importancia de usar óxidos mixtos como soporte para catalizadores parece atractivo en vista de la posibilidad de cambiar ciertas propiedades favorables de los óxidos individuales. La tecnología sol-gel es particularmente prometedora para este propósito, ya que tanto el parámetro químico como estructural de los geles resultantes pueden influenciarse por el procedimiento de síntesis.

Los óxidos mixtos son preparados con frecuencia con el objeto de encontrar efectos sinérgicos, es decir, producir un material con propiedades superiores a una combinación lineal de sus constituyentes. En muchos casos, el mejoramiento de la actividad y la selectividad después de mezclar los óxidos se asocia con la creación de defectos de superficie o con la creación de sitios Brønsted fuertes causados por la necesidad de tener cationes estabilizadores de carga [1].

Recientemente los óxidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  han llamado la atención como catalizadores por su gran área superficial comparada con los óxidos individuales y las propiedades ácido-base que la mezcla presenta [2]. Esta mezcla de óxidos presenta gran actividad foto catalítica mejor que el  $\text{TiO}_2$  puro, ya que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZrO}_2$  son semiconductores del tipo n.

En años recientes, la mezcla de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se ha utilizado como fotocatalizador por sus propiedades semiconductoras. De esta mezcla se forma el  $\text{ZrTiO}_4$  el cual es obtenido a baja temperatura [3]. En cuanto a su acidez superficial, esta mezcla presenta sitios ácidos del tipo Lewis y dependiendo del método de preparación y de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  se pueden presentar sitios ácidos del tipo Brønsted y cuando esta mezcla es sulfatada se muestra una gran estabilidad térmica y se generan sitios ácidos del tipo Lewis fuertes [4].

El número, la fuerza y la naturaleza ácida de los sitios superficiales son afectados por la estructura del catalizador, el cual es alterado por la temperatura de calcinación. Generalmente, el número y la fuerza de los sitios Brønsted son débiles con respecto a los sitios Lewis y son inestables a altas temperaturas de calcinación [5].

En el caso del  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  existe un máximo de propiedades ácido-base en el óxido mixto con igual concentración de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{ZrO}_2$ . Además de que con el método sol-gel se obtienen sólidos homogéneos a baja temperatura.

# **Antecedentes**

## **Antecedentes**

### **Oxido de Zirconio.**

El oxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) es uno de los materiales más importantes hoy en día a nivel industrial y científico, debido a sus propiedades refractarias, resistencia mecánica, conductividad iónica, resistencia a los álcalis y al calor, resistencia a la oxidación y a la existencia de cuatro variedades cristalinas (polimorfos).

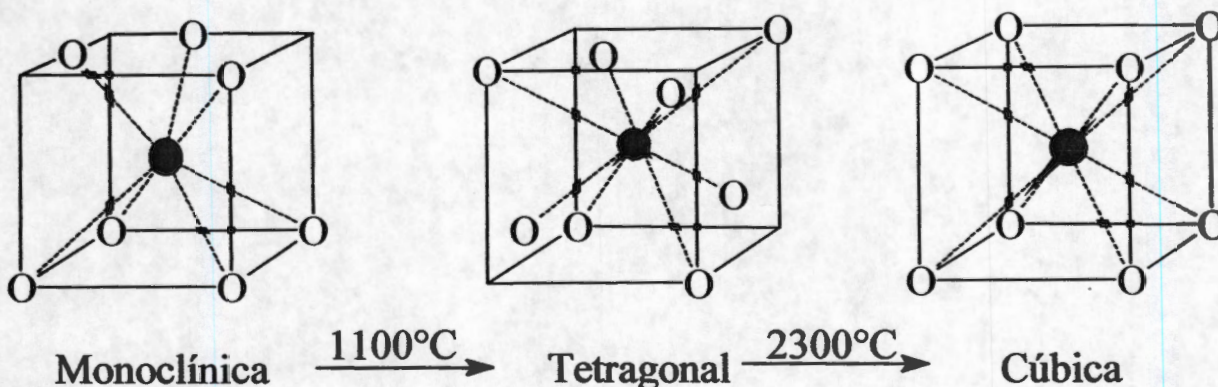
Sin embargo, la elaboración requiere de la producción de polvos de composición química perfectamente controlada y cada vez más puros. De hecho la mayoría de las propiedades físicas interesantes de estos materiales pueden ser modificadas por completo debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas.

La búsqueda de nuevos cerámicos y a la mejora en la calidad de los materiales actualmente manufacturados, ha promovido la utilización de nuevas técnicas de elaboración de polvos cerámicos capaces de producir partículas de óxidos, carburos y nitruros metálicos. Las técnicas de síntesis llamadas de vía húmeda (precipitación, procesos sol-gel, síntesis hidrotérmica, etc.) permiten la preparación de polvos cerámicos con características especiales. Dentro de las características más deseadas se encuentran, una alta pureza, composición química controlada, homogeneidad química a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico.

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potenciales útiles en una formulación catalítica, gira en torno a estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos entre los que se incluye:  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $LaO$ , y  $ZrO_2$ . Esta última ha mostrado un uso potencial en diferentes reacciones, bien sea como parte activa, como promotor o como soporte.

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) se encuentra muy distribuido en la naturaleza. Su mineral más importante, es el silicato ( $ZrSiO_4$ ), que se conoce ya desde los tiempos más antiguos con el nombre de Jacinto y más tarde como Jargón; El nombre más reciente es el de zircón, se cree que es de origen árabe y puede derivarse de Zerk cuyo significado es piedra preciosa o gema; o de Zargun que significa color de oro.

El óxido de circonio exhibe tres tipos de estructuras cristalinas: (1) estructura monoclínica en su forma estable a temperaturas menores de  $110^\circ C$ , (2) estructura tetragonal obtenida a  $1200^\circ C$ , y (3) estructura cúbica a  $2300^\circ C$  [6], pudiendo esta última transformarse en simetría ortorrómbica.



La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal meta-estable a temperatura ambiente si se prepara por precipitación a partir de una solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable entre  $450-500^\circ C$ . Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal meta-estable depende del pH de precipitación del hidróxido de circonio, del método de preparación, del disolvente utilizado, etc [7].

La transformación de la fase tetragonal meta-estable a la fase monoclínica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y, al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se incrementa la temperatura [8]. La forma tetragonal meta-estable es

una estructura de tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de circonio esta rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro alargado [9]. En la estructura monoclinica del circonio esta heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran tetraédricamente coordinados por un catión  $\text{Zr}^{4+}$ .

Por otra parte el óxido de circonio como soporte presenta propiedades bifuncionales las cuales han sido investigadas por largo tiempo. Este óxido es bastante insoluble a bajo y alto valor de pH. Es anfotérica y además presenta propiedades oxidantes y reductivas. La cristalización y sinterización de los cristales en la calcinación son determinantes para su uso como soporte de catalizadores.

El óxido de circonio y compuestos que contienen circonio están siendo reconocidos como materiales catalíticos útiles. En particular, el  $\text{ZrO}_2$  es un soporte muy importante para la catálisis, ya que posee propiedades ácidas y básicas débiles, las cuales algunas veces muestran intrínsecamente catálisis bifuncionales ácido-base. Debido a estas propiedades, se emplea como catalizador ambiental, en reacciones químicas, de polimerización y petroquímica.

El  $\text{ZrO}_2$  es activo en procesos químicos tales como, síntesis de metanol [10], deshidratación de alcoholes [11], hidrogenación de CO [12], de olefinas [13] y de dienos [14]. Sin embargo, la acidez del  $\text{ZrO}_2$  puro es muy débil para catalizar reacciones químicas más demandantes en donde los ácidos fuertes son necesarios. En la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos pesados a partir de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), la adición de  $\text{ZrO}_2$  sobre catalizadores que contienen cobalto y sílice produce una excelente actividad y selectividad para la obtención de hidrocarburos de cadena larga, los cuales pueden después ser hidratados para dar combustibles sintéticos [15]. La incorporación del  $\text{ZrO}_2$  dentro del catalizador trimodal automotriz, aumenta la estabilidad térmica y reduce la migración del rodio dentro de la matriz de la alúmina.

Se ha demostrado que mediante la incorporación de grupos sulfato en la superficie del  $ZrO_2$  se incrementa la acidez, actuando como catalizador activo en reacciones de alquilación e isomerización esquelética de parafinas [16-20], lo cual es un proceso que exige la existencia de centros ácidos fuertes. La adición del sulfato al  $ZrO_2$  mejora su estabilidad térmica. Sin embargo, muchos resultados de la literatura sugieren que el funcionamiento de este catalizador ácido de  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  está relacionado con las características del soporte. Por ejemplo, altas áreas específicas de geles precipitados microcristalinos ocasionan una mayor actividad catalítica.

Las propiedades mecánicas, estructurales y electrónicas de  $ZrO_2$  como catalizador se ha empleado exitosamente en muchas aplicaciones, debido a que presenta baja conductividad térmica a temperaturas altas [21-24], en la producción de hidrocarburos a partir de  $CO_2$  e  $H_2$  (reacción de isosíntesis) [25-26], en la isomerización e hidrogenación del 1-buteno, en la deshidratación e hidrogenación de alcoholes [27-32]. En el  $ZrO_2$  microcristalino y recientemente en  $ZrO_2$  nanocristalino esta aplicación se da cuando al óxido de circonio se le adiciona cationes divalentes o trivalentes, debido a que en su estructura es deficiente en oxígeno [33].

Con respecto a las propiedades cerámicas del óxido de circonio, se usa, como aislantes [34-38] y como componentes estructural en motores diesel adiabáticos en la industria automotriz, en la fabricación de materiales de corte, refractarios, fibras y recubrimientos aislantes, en la industria del vidrio se utiliza como agente nucleante para la obtención de vitrocerámicos, en la industria de la fabricación de esmaltes y pigmentos como opacante y para obtención de cerámicos. En el campo de la cerámica avanzada se han aprovechado las propiedades eléctricas, como electrolitos sólidos, catalizadores sólidos, celdas de combustible y cerámicas piezoeléctricas [39].

El óxido de circonio presenta propiedades ácido-base, de las cuales se reportan mediciones de adsorción de  $CO_2$  y  $NH_3$  sobre  $ZrO_2$  calcinado a  $600^\circ C$ , el número de sitios ácidos y básicos se han encontrado cerca de  $0.6 \mu mol/m^2$  y  $4 \mu mol/m^2$ , respectivamente [40] y

se ha encontrado que el  $ZrO_2$  alrededor de  $2700^\circ C$  es estable bajo condiciones de reducción. Se han encontrado, dos tipos de grupos hidróxidos terminales (t-OH) y puente (b-OH) presentes en la  $ZrO_2$  [41-42], que corresponden a las especies químicas metóxidos terminales y puente formados a partir de la adsorción del alcohol y durante la hidrogenación del CO [43]. Por otro lado las propiedades básicas y ácidas de los grupos t-OH, b-OH y las correspondientes vacancias o huecos presentes en la  $ZrO_2$  han sido plenamente investigadas a través de absorción de piridina,  $CO_2$ , HCOOH (formaldehído) y  $CH_3OH$ , demostrando que los grupos t-OH en presencia de la molécula ácida  $CO_2$  actúan como una base, donde solo la pareja de oxígeno del t-OH se favorece por la reacción electrofílica. Además estudiaron la basicidad de los grupos t-OH por la adsorción disociativa del HCOOH electrofílico sobre  $ZrO_2$  y  $OCH_3$  preadsorbido. La reacción selectiva del HCOOH con t-OH y t- $OCH_3$  sugiere que la reacción ocurre a través de un mecanismo electrofílico.

La adsorción de piridina se presenta más en los sitios t-HO-Zr que en las vacancias de la  $ZrO_2$  sugiriendo que el ion Zr cubierto por grupos t-OH es un sitio potencialmente Lewis y que la piridina se adsorbe sobre el sitio por re-emplazamiento del grupo t-OH. El  $ZrO_2$  se conoce por ser un catalizador ácido-básico. La acidez y basicidad de varias clases de óxido de circonio se han estudiado ampliamente usando moléculas prueba como piridina, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono las propiedades ácidas-básicas obtenidas, dependen grandemente del procedimiento de síntesis y de la temperatura de calcinación del  $ZrO_2$  dando lugar a varios tipos de sitios ácidos-básicos tales como par ácido-básico Lewis  $Zr^{4+}, O^{2-}$  y básicos o grupos OH ácidos Brønsted sobre el  $ZrO_2$ .



## Oxido de TiO<sub>2</sub>

El óxido de TiO<sub>2</sub> como soporte de catalizadores metálicos o bimetálicos. Se ha reportado gran interacción entre los metales y el óxido de titanio [44] que pueden facilitar la actividad catalítica y mejorar la selectividad del catalizador por la fuerte interacción metal-soporte [45-46]. El óxido de titanio se comporta como semiconductor debido a los diferentes estados de oxidación que pueden adoptar en la red, los cuales provocan una deformación de la densidad electrónica de los metales que se soportan óxido de TiO<sub>2</sub>. Pero la desventaja del TiO<sub>2</sub> como soporte es su área relativamente baja (aproximadamente 65 m<sup>2</sup>/g) y una baja estabilidad de la estructura activa anatasa. El TiO<sub>2</sub> presenta varias fases cristalinas, de las cuales la más abundante en la naturaleza es el rutilo. Las áreas relativamente grandes se encuentran en su fase meta-estable anatasa, que se modifica por calentamiento a temperaturas mayores de 750°C transformándose en la estructura más densa, rutilo, con pérdida significativa de sus propiedades texturales. Se han reportado algunos trabajos de síntesis sol-gel [47-48] donde es factible seleccionar la fase activa cristalina (rutilo anatasa) de acuerdo al disolvente, pH y la temperatura de reacción utilizadas en el proceso de síntesis, obteniendo así propiedades texturales mejoradas.

Las aplicaciones de los catalizadores a base de TiO<sub>2</sub> son; la oxidación parcial para la producción de ácidos orgánicos (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>) [49], metanación (Ru, Ni/TiO<sub>2</sub>, efecto SMSI), isomerización (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) [50], foto catalíticas (Pt-TiO<sub>2</sub>) [51] y oxidación de CO [52]. En todos estos estudios se ha utilizado el TiO<sub>2</sub> en las fases anatasa o rutilo con un tamaño de cristal muy grande y por lo tanto una área específica baja (≈50 m<sup>2</sup>/gr) y prácticamente no porosa. En el área de protección ambiental, se ha encontrado que la acción foto catalítica de un semiconductor proporciona un nuevo método para tratar las aguas residuales, entre los semiconductores estudiados hasta ahora el TiO<sub>2</sub> ha sido el mejor catalizador. En este sentido se ha estudiado la degradación de C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>COOH y fenol sobre el TiO<sub>2</sub> con diferentes formas cristalinas y cristalinidades, encontrando que la actividad catalítica es dependiente del contenido de anatasa y rutilo así como del tamaño de cristal de las fases y la mayor actividades se mostró cuando se soportó platino sobre el rutilo.

De acuerdo a su morfología física, el dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: broquita, anatasa y rutilo, estas formas cristalinas se encuentran en la naturaleza. La broquita la anatasa son formas monotropicas que se transforman en rutilo a alta temperaturas.

Las estructuras de la anatasa y del rutilo son octaédricas, mientras que la broquita es ortorrómbica (de la cual no se tiene la estructura de la celda unitaria). En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena. Los ángulos de enlace -O-Ti-O- son de  $90^{\circ}$  (por simetría),  $80.8^{\circ}$  y  $99.2^{\circ}$ ,

Para el  $TiO_2$ , han identificado siete fases cristalinas que contienen entre 63.6% y 65.5% de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del  $Ti_nO_{2n-1}$  (donde  $n > 10$ ) y a medida que aumenta n, la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del  $TiO_2$ . La estructura del rutilo [53-54], tiene una celda unitaria tetragonal donde los átomos de oxígeno ocupan las posiciones de las esquinas y el titanio se encuentra en el centro.

Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de oxígeno vecinos, situados en los vértices de un octaedro distorsionado; dos enlaces Ti-O se encuentran a lo largo de la dirección y cuatro enlaces Ti-O (ecuatoriales) situados en el plano (110), éstos últimos son de menor longitud que los primeros. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, con los tres enlaces Ti-O sobre un plano. En este material los cationes en la red presentan un estado de valencia +4. La mitad de los sitios octaédricos que están rodeados por iones  $O^{2-}$  [55].

El dióxido de titanio exhibe propiedades superficiales, semiconductoras y catalíticas, las propiedades de este sólido dependen de la estructura cristalina [56-57]. El  $TiO_2$  estequiométrico es un semiconductor pero puede actuar como aislante en ausencia de luz o bien a baja temperatura. La densidad de defectos puntuales en la estructura cristalina da en este caso, un amplio rango de propiedades semiconductoras [58-59], teniendo una energía de

banda prohibida de 3.1 eV ( $E_g$ ) para el rutilo. La espectroscopia UV-VIS (de reflectancia difusa), es conveniente para el análisis de la estructura electrónica de la titania. Esta técnica se usa para estudiar las transiciones que existen entre la banda de valencia y la banda de conducción. El cálculo del valor de la energía de la banda prohibida es un método determinante para el estudio "in situ" de las propiedades semiconductoras. El cálculo de  $E_g$  por UV-VIS es entonces un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica y por lo tanto los defectos en el material.

Un gran número de espectros ópticos de absorción relativos para electrones atrapados y huecos (vacancias) en  $TiO_2$  se han reportado [60-64]. Los átomos de titanio tienen una configuración electrónica  $3d^0$  siendo el orbital lleno más alto un  $3p$ . El  $TiO_2$  es un aislante (en ausencia de luz y baja temperatura) cuando la banda de valencia se encuentra llena y el de carácter predominante  $2p$  de oxígeno. La banda de conducción se encuentra vacía y está compuesta de orbitales  $3d$ ,  $4s$  y  $4p$  de titanio; además, los orbitales  $3d$  dominan las porciones de baja energía en la banda de conducción [65-69].

El  $TiO_2$  es un oxidante de gran alcance, la energía de radiación ultravioleta en la forma de fotones excita los electrones en la superficie del  $TiO_2$  moviéndolos desde la banda de valencia a la banda de conducción. El resultado de este cambio de energía genera la formación de huecos en la superficie de átomo de  $TiO_2$  y los electrones libres que están ahora disponibles, para formar grupos hidroxilos, peróxidos, y otros radicales, los cuales pueden oxidar productos químicos.

Recientemente, la utilización de semiconductores como medio heterogéneo reactivo ha alcanzado a un enorme crecimiento en las transformaciones fotoquímicas de compuestos orgánicos e inorgánicos. En general los sólidos con una energía de banda de 3 eV o menos se considera un semiconductor. Los semiconductores se pueden hacer conductores poniendo electrones adicionales en la banda de conducción o quitando electrones de la banda de valencia. El retiro de un electrón de la banda de la valencia crea una vacante cargada positivamente llamada hueco. Para entender por qué el  $TiO_2$  es un buen catalizador en

fotocatalísis, uno debe examinar su estructura de banda. El término de estructura de banda se refiere a la manera en que se unen sus átomos individuales para formar un sólido. Las bandas son colecciones de electrones o situaciones con energías similares y localizados en áreas similares en los cristales, en este caso del  $\text{TiO}_2$ .

Hay varias similitudes entre las estructuras de banda y la teoría de orbital molecular, para entender más claramente esta similitud se explicara un poco la teoría de orbital molecular. Por ejemplo los electrones en las moléculas se encuentran en orbitales moleculares, los cuales son combinaciones de orbitales atómicos de los átomos que constituyen una molécula. La combinación de un orbital atómico con dos átomos normalmente lleva la formación de un enlace de baja energía y un enlace de alta energía llamado de anti-enlace. En la figura 2 se muestra esquemáticamente la combinación de orbitales atómicos para la formación de orbitales moleculares de  $\text{TiO}_2$  con el oxígeno.

Los orbitales moleculares de la molécula del dióxido de titanio, figura 2, se forman de la combinación de los orbitales atómicos de cada átomo en particular. La combinación de dos orbitales atómicos da como resultado la formación de dos orbitales moleculares, uno de estos el orbital de enlace, corresponde a la atracción entre los átomos y por lo tanto, produce un orbital molecular estable de baja energía. El otro orbital molecular, el de antienlace, es el resultado de la repulsión entre los átomos y es un orbital molecular de alta energía. Los dos tipos de orbitales pueden contener dos electrones con spins apareados.

En los sólidos metálicos se trata de un conjunto infinito de átomos, en lugar de una cantidad relativamente pequeña de moléculas. Por lo tanto se considera un conjunto de núcleos atómicos infinitos, todos ellos con sus separaciones inter nucleares normales en el cristal. Tomando en cuenta que al unir átomos en un cristal no se altera el número total de números con un número cuántico dado, cualquiera que sea el número de átomos que tenga el cristal [70].

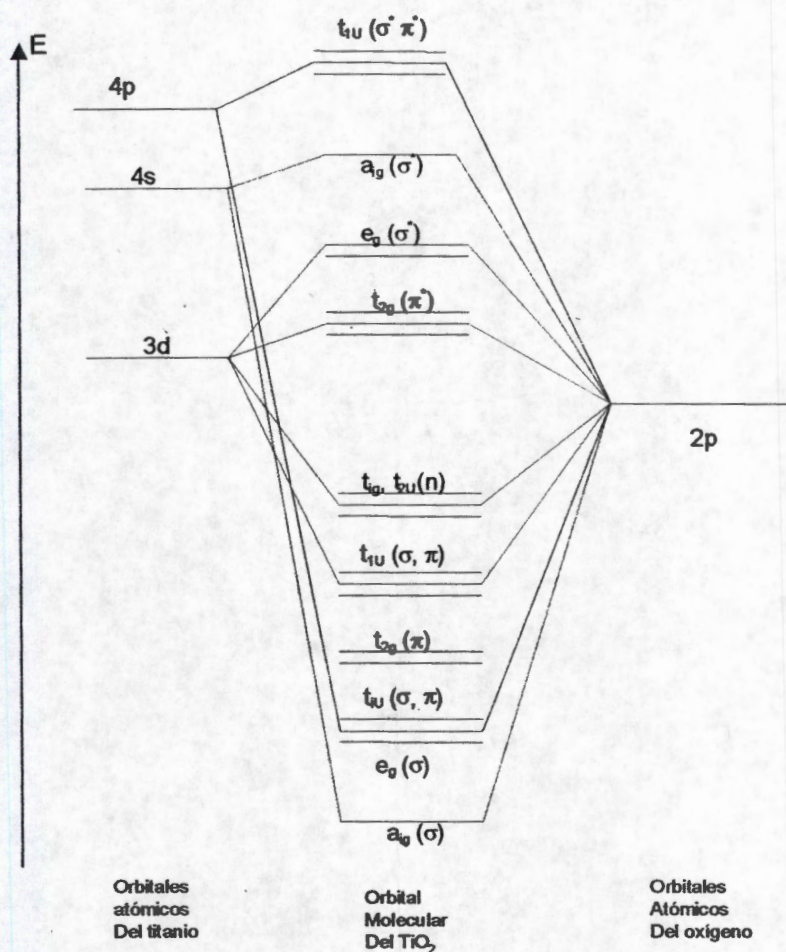


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares del ion  $\text{Ti}^{+4}$  en un campo octaédrico.

Este número grande de estados da como resultado niveles energéticos con muy poca separación entre sí, que constituyen una distribución energética en el sólido [71]. La cantidad total de niveles en una banda es igual al número de átomos en el cristal. Como cada nivel de la banda, formada de orbitales atómicos s, puede alojar dos electrones con spins apareados y cada nivel energético de la banda, formado con tres orbitales atómicos puede dar acomodo a seis electrones con spins apareados, entonces un metal que contiene N átomos tendrá N niveles por banda, la banda formada por orbitales "s" tendrá un total de 2N estados energéticos disponibles y la banda formada por orbitales p poseerá un total de 6N estados de energía disponibles.

Las características generales de los diagramas de banda de energía al cero absoluto, muestran que los estados electrónicos cuánticos disponibles en los metales o en óxidos metálicos

están solos parcialmente llenos por electrones de valencia, los estados cuánticos más bajos están completamente llenos, mientras que los superiores permiten que los estados estén vacíos. En el caso de un semiconductor intrínseco o un aislante, la banda de valencia está completamente llena, mientras que las bandas de conducción están vacías [72],

De esta forma el  $\text{TiO}_2$  se puede utilizar como adsorbente de gases tales como hidrógeno y monóxido de carbono, algunas veces durante esta adsorción se lleva a cabo una reacción química (quimisorción), en donde se utiliza CO y  $\text{CO}_2$  [73]. Con etileno y propileno se lleva a cabo una fotoadsorción seguida por una oxidación de estos compuestos [74].

Estudios realizados de quimisorción demostraron que hay una fuerte interacción entre la superficie del  $\text{TiO}_2$  y los metales soportados, además de que los sistemas son activados en hidrógeno a temperaturas altas, dando como resultado una reducción de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , originando vacancias de oxígeno por la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y la creación de iones de  $\text{Ti}^{3+}$ .

### Mezcla de óxidos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En la literatura se encuentra que cuando el óxido de zirconia se mezcla con el óxido de titanio posee propiedades ácido-base, actuando por lo tanto de manera efectiva como catalizador bifuncional [75]. Se muestra que tanto el  $\text{Ti}^{4+}$  como el  $\text{Zr}^{4+}$  tienen una configuración electrónica similar, ya que ambos pertenecen al grupo IV de la tabla periódica. Sin embargo las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  son diferentes a la de  $\text{ZrO}_2$ , también las propiedades del enlace químico entre los iones metálicos y los grupos hidroxilo son muy diferentes entre estos dos óxidos [76].

El  $\text{ZrO}_2$  presenta un carácter ácido-base débil, existiendo muy pocas concentraciones de sitios ácidos. El  $\text{TiO}_2$  muestra sitios ácidos aun cuando estos son evacuados a altas temperaturas, los sitios electrón-donante se generan y por lo tanto los sitios básicos son atribuidos a la formación de  $\text{Ti}^{3+}$  por reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  durante la evacuación. En el estudio de isomerización de buteno [77], la alta temperatura de evacuación en el  $\text{TiO}_2$  presenta carácter básico como el  $\text{ZrO}_2$ . En la reacción de etil-benceno [78] para la formación de estireno la selectividad se incrementa cuando aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  indicando que el  $\text{TiO}_2$  tiene una propiedad especial favoreciendo la formación de estireno. Sin embargo el  $\text{Ti}^{3+}$  puede ser generado por reducción de la superficie y puede ser que el incremento de  $\text{TiO}_2$  en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  también incremente la formación de  $\text{Ti}^{3+}$  el cual favorece la selectividad de la reacción para la formación de estireno. Se ha encontrado también que en el material 50%-50% mol existe un máximo potencial en las propiedades térmicas y químicas, en particular en la reacción de descomposición de 2-propanol se ha encontrado que a temperaturas menores de  $140^\circ\text{C}$  se produce principalmente propileno y que a  $150^\circ\text{C}$  se da un cambio de selectividad hacia acetona.

Recientemente, los óxidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  han atraído el interés en el campo de la catálisis heterogénea. Las propiedades bifuncionales ácido-base de este óxido se han aplicado en diversas reacciones catalíticas exitosamente como por ejemplo en la isomerización de 1-metil-ciclohexeno [79], en reacciones de deshidrogenación [80], así como para deshidrociclización de ciclohexano, etil-benceno y etilciclohexano [81], también se ha

utilizado en procesos como deshidrogenación de n-parafinas [82] y de ácidos carboxílicos a alcoholes [83]. También la combinación de titanía con zirconia ha sido empleada para la degradación foto-catalítica de acetona en aire y para otros compuestos orgánicos volátiles (VOC) [84].

La mezcla de ambos óxidos también se ha usado como soporte de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  para catálisis de hidroprocesamientos y en la reducción  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ , respectivamente [85].

La mezcla de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  posee gran acidez en comparación de los respectivos óxidos individuales, la alta acidez es generada por un desbalance de carga basado en la generación de nuevos enlaces de Ti-O-Zr [86]. En vista de la importancia que presenta la combinación de ambos óxidos en este trabajo hemos caracterizado las propiedades físicas y químicas de las diferentes mezclas, así como determinar el carácter ácido-base y su aplicación catalítica en reacciones como 2-propanol para corroborar las propiedades ácido-base y la fotodegradación de la 2,4-dinitroanilina.

### **Método Sol-Gel.**

Un proceso que en los últimos años, en el campo de los vidrios y los cerámicos es el método sol-gel. Este método produce una gran variedad de estructuras inorgánicas a partir de precursores alcóxidos metálicos monoméricos. Aunque este proceso fue descubierto a finales de 1800s, fue estudiado más profundamente desde los inicios de 1930, a principios de 1970s un interés mayor [87,88] se originó cuando monolitos de geles inorgánicos fueron formados a temperaturas bajas y convertidos a vidrios [89]. Por medio de este proceso óxidos inorgánicos con propiedades de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada, y resistencia térmica, pueden producirse a temperaturas bajas, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales [90]. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores a elevadas temperaturas, refuerzo de fibras, y en catálisis [91].



Entre las motivaciones para usar el proceso sol-gel están la alta pureza, el tamaño pequeño y homogéneo de las partículas y la baja temperatura de preparación asociadas con los materiales obtenidos, comparado con los métodos tradicionales en la preparación de polvos. La meta del procesamiento sol-gel y el procesamiento ultra-estructural, es en general controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la preparación. La aplicación del concepto molecular en la producción de cerámicas, vidrios, compósitos y soportes catalíticos, requiere de una aplicación de sistemas multi-componentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores correspondientes.

Los **soles** son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un *coloide* es una suspensión en donde el tamaño de partículas de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Este sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un **gel** el cual es una red sólida desordenada y ramificada, con poros de dimensiones sub-micrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón. El *punto de gelación* es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semi-sólido (gel), dando lugar este procedimiento al método *sol-gel* [92].

Cuando el exceso de líquido es removido como fase gas de la estructura sólida interconectada del gel bajo condiciones hipercríticas, la estructura no se colapsa y se produce un **aerogel** de baja densidad [93] (ver figura 3). Cuando el líquido de los poros es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica (llamada *secado*), ocurre un encogimiento y el material es llamado **xerogel** [94] (ver figura 3). Un gel se define como *secado* cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100 y 180°C, resultando en un gel *estabilizado*. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: *hidrólisis* (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la *condensación* de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

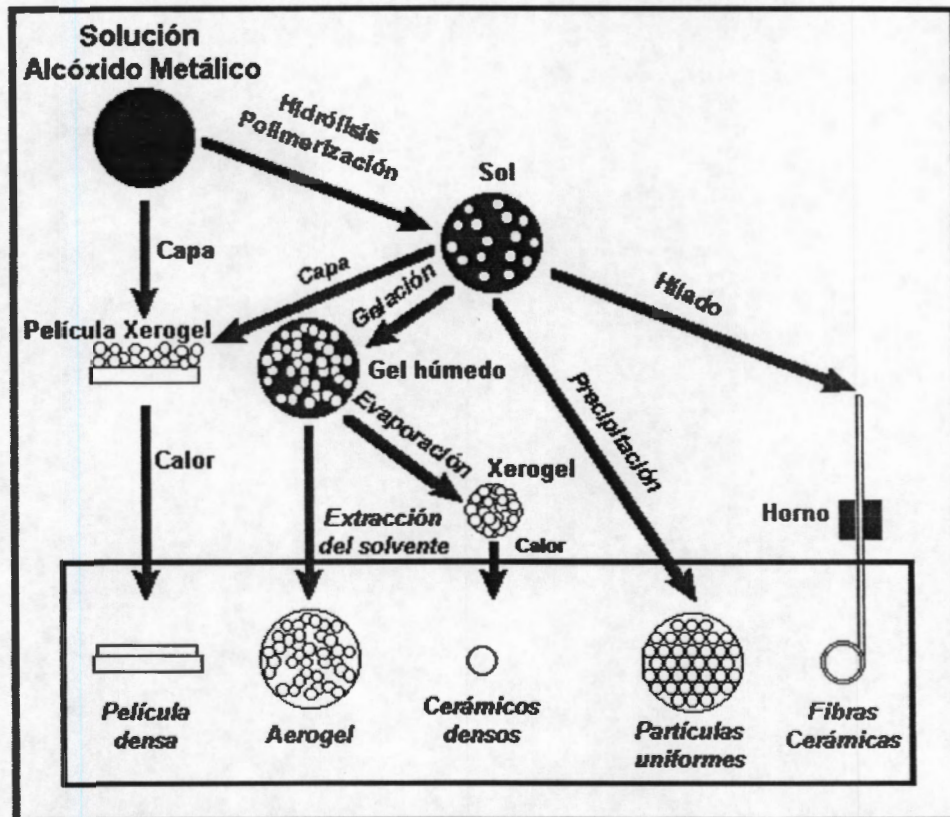


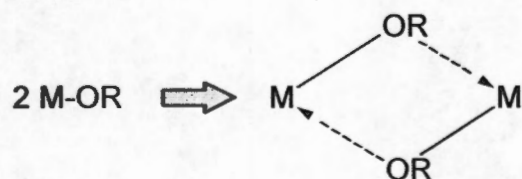
Figura 3. Proceso Sol-Gel

Tres rutas principales de sistemas sol-gel son propuestas [96], dependiendo si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa, un sólido agregado formado de subunidades coloidales, o un agente formando arreglos en solución orgánica. Las soluciones de precursores iónicos son desestabilizadas por cambios en el pH de la solución o temperatura iniciando el proceso de hidrólisis seguido por el de condensación [97]. En el segundo caso, se inicia con agregados de partículas coloidales en un solvente (suspensión), la cual es peptizada

por la adición de algún electrolito u otro solvente, con la posibilidad de una subsecuente re-agregación [98-100]. El efecto fisicoquímico fundamental en operación es el cambio en el potencial zeta superficial y por consiguiente la energía de interacción entre las partículas coloidales. Los alcóxidos metálicos [101-108] son los precursores más importantes para la formación de óxidos.

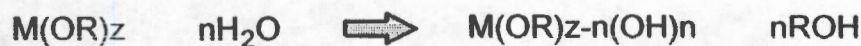
**Química de los alcóxidos metálicos.** Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales están formados por grupos alcoxi enlazados a un átomo de un metal ó metaloide [106]. El tetraetóxido de silicio (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , es el alcóxido más estudiado.

En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico, cuyas propiedades fisicoquímicas han sido reportadas por Bradley [106]. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) se distinguen de los alcóxidos de silicio: a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía olación, oxolación ó puenteo alcoxi. Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares, siempre formando oligómeros vía puentes alcoxi, un mecanismo  $A_N$  similar a la olación:



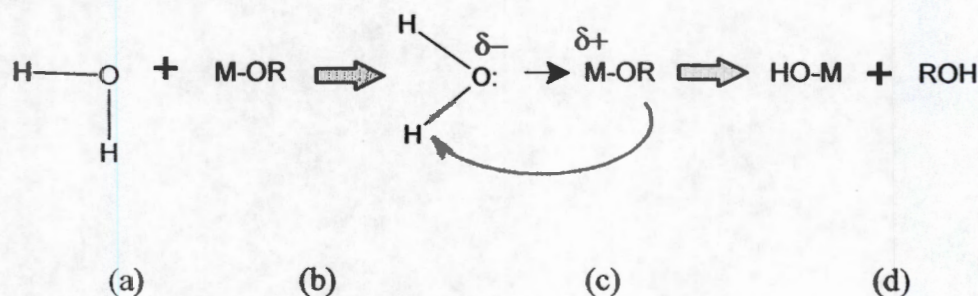
En solventes polares tales como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol. La alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su utilización se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

**Hidrólisis y condensación.** Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que lleva a formar hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. La reacción completa se puede escribir:



Donde,  $z = 4$  y  $n = 1$  a  $4$ .

Pero esta reacción está formada por dos procesos químicos denominados, hidrólisis y condensación, los cuales están involucrados en la formación de la estructura del óxido metálico. Para los metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ), la cual involucra la adición nucleofílica ( $A_N$ ) etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.

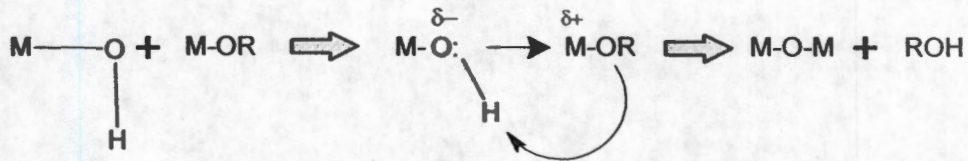


La distribución de carga gobierna la termodinámica de esta reacción, la cual estará favorecida cuando:

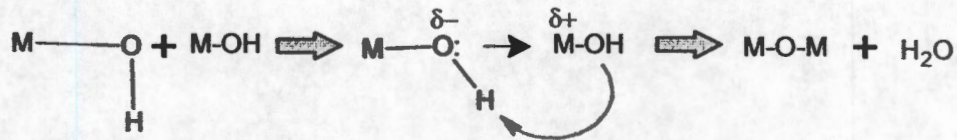
- a) El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sea fuerte:  $\delta(O) \ll 0$  y  $\delta(M) \gg 0$ .
- b) La facilidad del grupo saliente sea alta:  $\delta(ROH) \gg 0$ .

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos, alcoxolación, oxolación y olación.

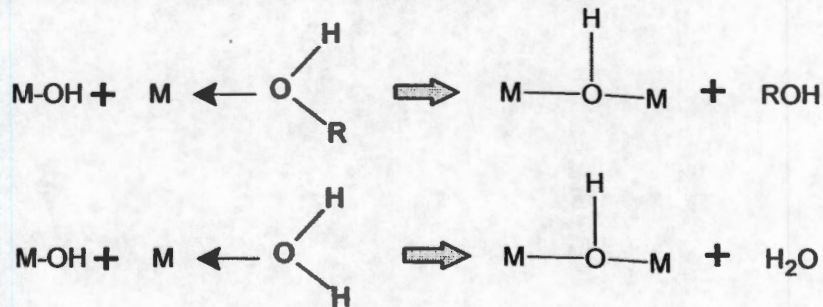
- a) Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



- b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



- c) Olación: cuando  $N-Z > 0$  ( $N$  es el número de coordinación del catión  $M$ , y  $Z$  es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación:



La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación están gobernadas por la fuerza del nucleófilo entrante, el carácter electrofílico del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente.

Es importante resaltar que estas cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación) y su relativa contribución van a afectar directamente la estructura, textura y morfología del óxido resultante. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como [109]:

- Internas:** naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- Externas:** relación de hidrólisis ( $h$  = agua/alcóxido), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

No es nuestra intención hacer una descripción exhaustiva de cada parámetro, para ello se recomienda consultar las referencias [95,106].

**Papel del catalizador.** Los catalizadores ácidos o bases pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes, eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición. Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes grupos ligando alcóxido puede influir en la ruta de la reacción de condensación [110]. La condensación catalizada por un ácido es dirigida principalmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando un polímeros más extendidos y mucho menos ramificados (ver figura 4). Esta tendencia es consistente con la observación de que la utilización de los catalizadores ácidos combinada con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos. Altas concentraciones de ácido ( $[H^+]/M = 1$ ) retardan severamente la reacción de condensación [103].



En condiciones alcalinas se producen nucleófilos fuertes vía la desprotonación del ligando hidroxilo:



Donde  $L = M$  ó  $H$  y  $B = OH^-$  ó  $NH_3$ . La reacción de condensación es promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar

de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas (ver figura 4).

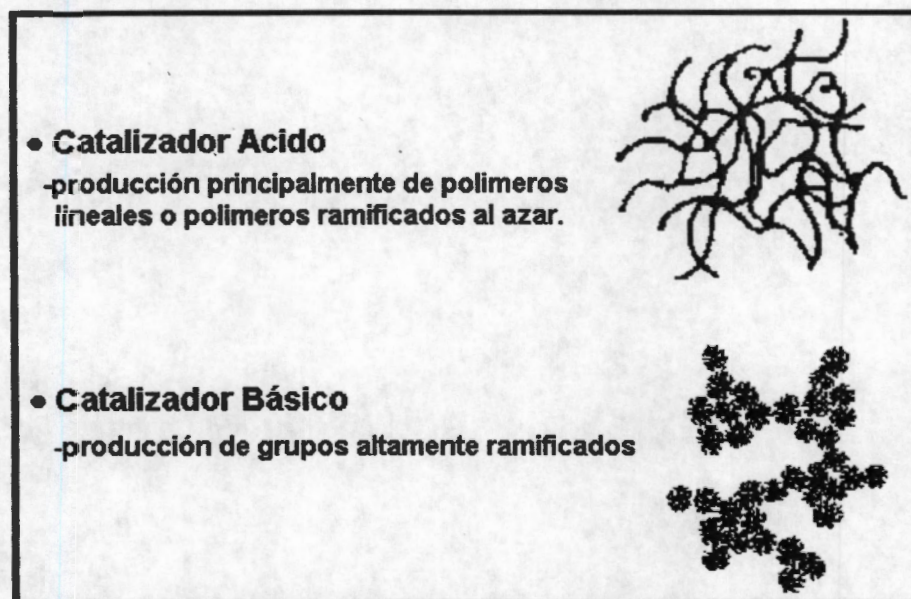


Figura 4. Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis.

**Estructura de los condensados.** La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende tanto de los parámetros internos tales como, naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente y temperatura. Desgraciadamente, debido a la rápida cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, hay muy poca información disponible relacionada con la evolución progresiva de la estructura en los sistemas de óxidos de transición.

**Gelación.** Con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre sí, formando una red estructural tridimensional, el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación, *t<sub>g</sub>*. No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico [93]. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previó a la gelación. En la gelación, la viscosidad se incrementa grandemente.

**Añejamiento.** El añejamiento del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la poli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada ó modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

**Secado.** Durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel, a menos que el proceso de secado sea controlado y se disminuya la energía superficial del líquido, mediante la adición de



surfactantes, o mediante la destilación supercrítica, o con la obtención de tamaño de poros monodispersos mediante el control de velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

**Estabilización química, calcinación.** La eliminación de los grupos OH o deshidroxilación de estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización ó reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización. El proceso final será la densificación del sistema (reducción substancial del número de poros), esto se realizará generalmente por encima de los 1000°C.

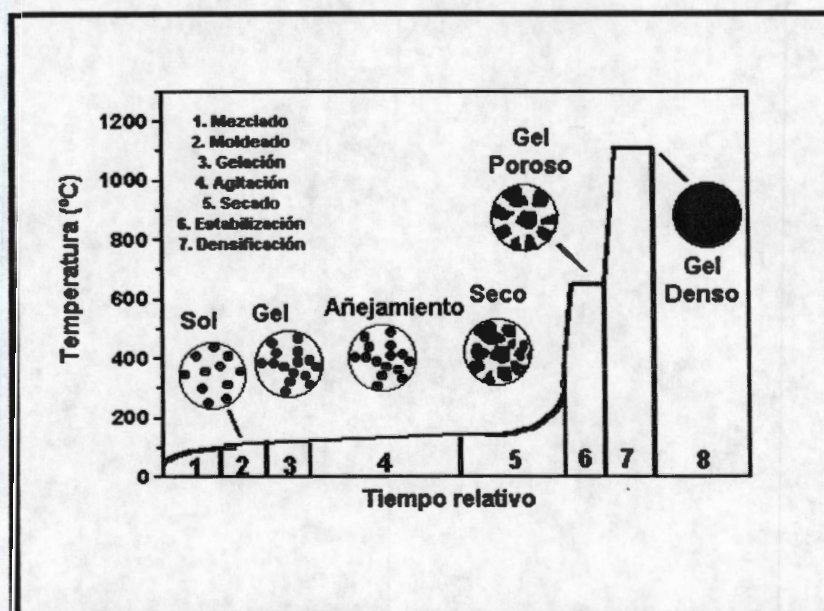


Figura 5. Secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales.

### **Evaluación de la actividad catalítica.**

La evaluación catalítica permite verificar la capacidad de los catalizadores antes de ser usados en plantas industriales. Una comparación de las características principales de los catalizadores, actividad, selectividad y estabilidad, es el poder evaluarlos en condiciones operacionales similares a las de los procesos industriales, esto consecuentemente, favorece la eliminación de los catalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para reproducir aproximadamente las posibles transformaciones (primarias o secundarias) que suceden en los procesos industriales. Por ejemplo, se puede obtener mucha información concerniente a la desintegración catalítica desde la transformación de alcanos, donde la actividad del catalizador no sólo produce desintegración catalítica, sino que también puede activar reacciones secundarias tales como transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones modelo.

El uso de reacciones modelo permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por qué un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios -naturaleza, disposición espacial y fuerza- deben ser conocidas.

Las reacciones modelo que se emplearan en este trabajo para el estudio de la actividad catalítica de los diferentes sólidos obtenidos son: (a) la reacción de descomposición de 2-propanol.

Básicamente la descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación), como se muestra en la Figura 6. A altas temperaturas (300-600°C) puede tener lugar la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO<sub>2</sub>. Además se ha reportado la formación de éteres a bajas temperaturas a partir de etanol [111]. El primer paso en la reacción de deshidratación es

la formación de un ion carbonio, debido a la abstracción del grupo OH del alcohol por los sitios ácidos del catalizador.

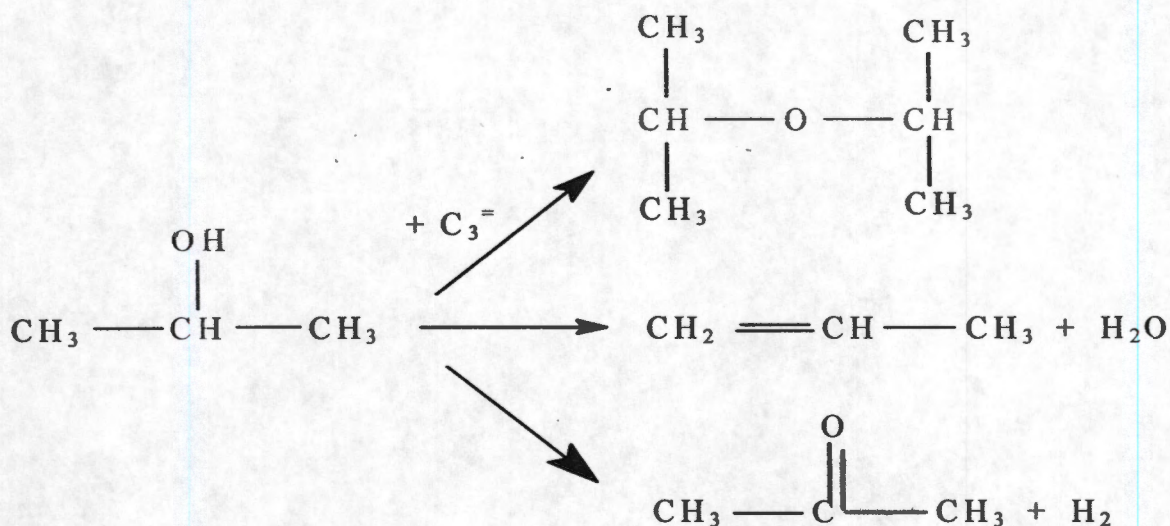


Figura 6. Rutas de descomposición de 2-propanol.

La descomposición de alcoholes a olefinas o éteres puede llevarse a cabo con algunos catalizadores sólidos ácidos así como también con catalizadores sólidos básicos. Algunos catalizadores ácidos empleados frecuentemente en la deshidratación industrial son la alúmina, fosfatos metálicos, óxidos metálicos y resinas de intercambio catiónico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos tales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  se obtienen productos de eliminación Hoffmann [112]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

Como es bien sabido el  $\text{TiO}_2$  es un oxidante poderoso la energía de radiación ultravioleta en la forma de fotones excita los electrones en la superficie de átomos del titanio, moviéndolos de los electrones de valencia a la banda de conducción. El resultado de este cambio de energía es la formación de huecos en la superficie del átomo del titanio, y electrones libres que están ahora disponibles para formar radicales hidroxil y peróxidos y/o radicales que pueden oxidar compuestos orgánicos, o reducir especies de metal de  $\text{TiO}_2$ . El proceso de fotocatalisis consiste en la utilización de la longitud de onda más corta que 400nm. para promover una reacción oxidación fuerte. Esta reacción tiene lugar cuando la radiación UV excita un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno. En esto generan radicales de hidroxil, los cuales atacan a sustancias contaminantes oxidandolas, produciendo una ruptura progresiva de moléculas hasta la formación de dióxido del carbono, agua y ácidos minerales.

Actualmente, esta técnica que ha despertado el interés de investigadores, sobre todo a partir de mediados de los 80. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de agentes contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador adecuado. Este sistema permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, que sin ninguna etapa intermedia, puede provocar una serie de reacciones químicas (redox) que dan lugar a la eliminación en un solo paso de la materia orgánica y metales pesados disueltos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas.

El proceso de Destoxificación Solar mediante Fotocatálisis utiliza la luz solar absorbida por un semiconductor en contacto con una disolución acuosa que contiene sustancias tóxicas, para provocar una reacción de oxidación-reducción muy enérgica de dichas sustancias, lo que provoca su eliminación del agua.

Una característica de este proceso es la necesaria presencia de un catalizador (semiconductor), que absorba la luz. Normalmente se ha utilizado dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), producto no tóxico, químicamente muy estable, barato y abundante, que tradicionalmente se ha utilizado como pigmento en fabricación de pinturas.

Un semiconductor es un material que presenta dos regiones en las que pueden situarse los electrones de valencia, y a una energía mayor la banda de conducción. Cuando el semiconductor se ilumina y absorbe radiación de energía suficiente (al menos igual a la separación entre ambas bandas), se produce un par electrón-vacante (hueco) que migran a la superficie del semiconductor en regiones diferentes de éste, evitándose así su recombinación, pudiendo el hueco captar un electrón de alguna sustancia de la disolución, oxidándola, y el electrón foto generando puede ser transferido a alguna sustancia presente en la disolución, que será reducida. Este sencillo esquema de funcionamiento nos da una idea de algunas aplicaciones de este método a la destoxificación de aguas residuales. Por un lado, en presencia de oxígeno como sustancia susceptible de reducirse, se puede provocar la oxidación energética de materia orgánica presente en la disolución hasta  $\text{CO}_2$ , es decir, provocar su mineralización (oxidación) total. Por otra parte también puede, en presencia de alguna sustancia susceptible de oxidarse y cationes de metales pesados, reducir éstos hasta su forma metálica, fácil de separar de la disolución. No obstante, no se puede olvidar que un requisito imprescindible es que los agentes contaminantes se encuentren disueltos, por lo que este proceso sólo podrá ser aplicado como tratamiento terciario.

A pesar de que esta potencial aplicación de la foto catálisis era bien conocida, ha sido sólo recientemente cuando se ha comenzado a prestar atención a este sistema de destoxificación y es por ello que queda aún mucho camino por recorrer hasta hacerlo un método eficiente para su utilización industrial.

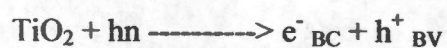
Un repaso a la bibliografía de los últimos años sobre el tema revela varias cosas. En primer lugar, parece claro que los procesos foto catalíticos por semiconductores son bien conocidos. Desde el punto de vista fundamental; los procesos redox que tienen lugar en la interfase entre un semiconductor iluminado y una fase, líquida o gaseosa, que contiene sustancias susceptibles de oxidarse o reducirse, están bastante estudiados.

Como ya se ha dicho, es bien sabido que cuando un semiconductor de banda adecuado se irradia, se producen pares electrón-hueco capaz de producir reacciones de oxidación y reducción. Cuando se tomó conciencia de que esas reacciones se podían aprovechar para

oxidar materia orgánica o para reducir cationes metálicos, comenzó una carrera para comprobar la utilidad de este método. En esos trabajos se ha utilizado mayoritariamente como foto catalizador el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), por tratarse de una sustancia con una energía de banda adecuada (aunque no óptimo), inocua, barata, abundante y químicamente muy estable. Por ese motivo actualmente sigue siendo el foto catalizador más utilizado, aunque se buscan otros con una energía de banda mejor adaptado al espectro solar y que reúna las ventajas mencionadas. El resultado de los primeros trabajos indicaba la validez de este método para la destrucción de sustancias orgánicas, encontrándose que se podía degradar en un sólo paso la sustancia en cuestión hasta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y haloácidos en el caso de tratarse de haloderivados. Tras esos primeros resultados satisfactorios, han aparecido en los últimos años multitud de trabajos utilizando este método para la degradación de todo tipo de sustancias orgánicas, desde las más sencillas hasta las más complejas, incluidas mezclas de éstas, sustancias de alto potencial tóxico como PCB's, pesticidas, herbicidas, dioxinas, metales pesados, bacterias, etc. De hecho, este tipo de estudios constituyen el grueso de los trabajos publicados en este campo, habiéndose alcanzado un nivel de madurez y demostrando el interés de este sistema para la destoxificación de aguas contaminadas. Además de aprovechar las reacciones de oxidación que puede provocar el foto catalizador, también pueden aprovecharse las reacciones de reducción. Como se ha dicho anteriormente el dióxido de titanio es un foto catalizador excelente ya que transforma su energía en energía química, debido a la absorción tan fuerte que tiene el  $\text{TiO}_2$  en el UV y es debido a que todos los electrones de  $\text{TiO}_2$  pueden localizarse en átomos de titanio o bien en los átomos del oxígeno o en ambos. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor con una energía de banda de 3.1 eV, en el caso del rutilo e indica que un electrón se promueve de la banda de valencia a la banda conducción, formando un par hueco-electrón muy reactivo. El electrón puede viajar hacia la superficie del  $\text{TiO}_2$  y transferir a otra molécula cercana perdiendo un poco de su energía en el proceso, por su parte el hueco presenta un espacio de energía bajo para ocupar un electrón. Si el hueco viaja hacia la partícula, entonces una molécula cercana se puede transferir a él, perdiendo energía en el proceso.

La foto activación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370 nm). En la superficie del sólido, esto puede conllevar procesos de transferencia de electrones

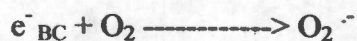
con sustancias adsorbidas de potencial redox adecuado. De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones catalíticamente foto asistidas.



En la superficie de los huecos reacciona con el agua adsorbida o con los grupos OH- para formar radicales ·OH



Los electrones en exceso de la banda de conducción probablemente reaccionan con oxígeno molecular para formar iones súper oxido.



que puede formar más radicales ·OH.



Los radicales  $\cdot\text{OH}$  son fuertemente reactivos atacando rápidamente a la molécula orgánica degradándolas a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Un esquema de este proceso se representa en la figura 7b. Donde las moléculas de  $\text{TiO}_2$  adsorben un fotón de energía, de ahí un electro es trasferido de la banda de valencia a la banda de conducción, quedando un hueco. Un aceptor de electrones ( $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se reduce por reacción con la banda de conducción, creando un súper radical óxido, que a su vez reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$  para formar un radical hidroxilo. Mientras la carga positiva que queda y un ión hidroxilo o una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  es oxidada creando un segundo radical hidroxilo. Los radicales hidroxilo con un fotón de energía reaccionan rápidamente con los contaminantes orgánicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

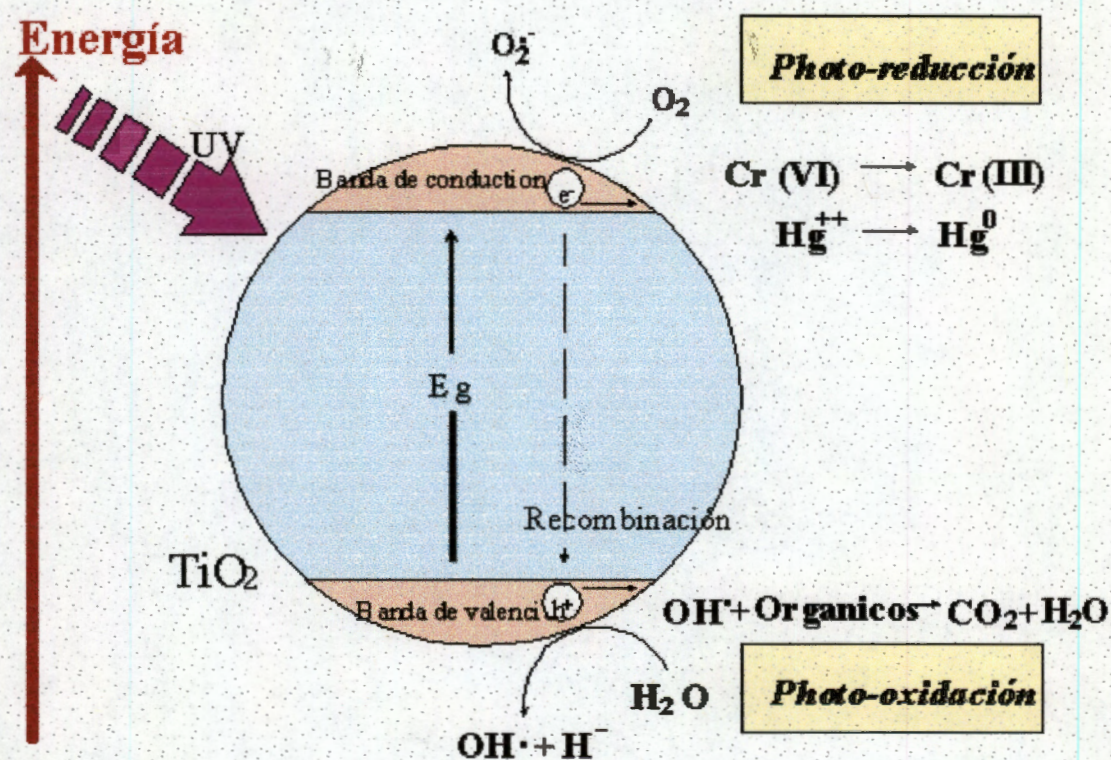


Figura . 7b. Proceso de foto-oxidación con titanio.



El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), material con mayor eficiencia para la destoxificación catalítica, es un semiconductor con 3.2 eV de energía de banda prohibida y, por lo tanto, solo absorbe luz capaz de formar pares e-/h- por debajo de 387 nm. Dado este nivel de 387 nm, y ante el interés del proceso, surge inmediatamente la posibilidad de la utilización de la radiación solar o lámparas UV alternativas de bajo costo.

Al igual que ocurre en los procesos de foto-oxidación que utilizan luz + ozono, o luz + peróxido de hidrógeno, o luz +  $\text{O}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el interés potencial de las aplicaciones foto catalíticas surge de la destrucción simultánea de contaminantes. Mientras que la luz sola o un oxidante por sí solo ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) producen únicamente una destrucción parcial del contaminante, solo la utilización simultánea de luz y oxidante sobre un semiconductor actuando como catalizador de la reacción han demostrado alcanzar completamente la mineralización de carbono orgánico hasta dióxido de carbono. Este hecho supone la ventaja central de los procesos foto catalítica para el tratamiento de contaminantes en aire.

### Beneficios

- El  $\text{TiO}_2$  es un producto limpio, foto estable y barata sin repercusión negativa sobre el medio ambiente.
- Se produce realmente una destrucción de los compuestos tóxicos y no un trasvase de un medio a otro (del aire al sólido en el caso del carbón activo generándose un problema posterior con ese sólido, etc.).
- El sistema de tratamiento no se ve afectado negativamente por la humedad.
- La temperatura de trabajo está próxima a la ambiental.
- El consumo energético es bajo o inexistente en el caso de colectores solares.
- Un sistema foto catalítico no genera óxidos de nitrógeno.

### **Aplicaciones actuales y futuras.**

Actualmente se viene realizando un gran esfuerzo de investigación en este campo, sin embargo hasta la fecha la mayoría de la investigación no ha pasado de los sistemas de tratamiento a escala de laboratorio, estando la comercialización de esta tecnología en un momento **incipiente**.

Esta tecnología es aplicable tanto al tratamiento de aire como agua y suelos contaminados como demuestran los ensayos llevados a cabo en el Savannah River a partir de la extracción de los distintos contaminantes por desorción térmica y posterior tratamiento foto catalítico.

Las últimas investigaciones [113-115] apuntan hacia las posibilidades que los procesos foto catalíticos presentan en el tratamiento de bajas concentraciones de contaminantes como las existentes en hospitales, el interior de oficinas, edificios públicos y viviendas en general.

La oxidación foto catalítica en fase gaseosa (PCO) es una de las tecnologías de oxidación avanzada (AOTs) que parece ser particularmente adecuada para corrientes de aire con bajos niveles de contaminantes (< de 100, ppmv) y de bajos a moderados flujos de trabajo (< 200 L/min). Esta característica puede hacer que esta tecnología sea menos atractiva para el tratamiento de altos volúmenes de aire frente a procesos como la oxidación térmica, oxidación catalítica y la adsorción sobre carbón activo. Sin embargo el bajo costo de operación de la PCO y la capacidad de destrucción completa de contaminantes en condiciones ambientales de temperatura y presión es una ventaja clave frente a las tecnologías antes citadas.

Cuando se compara con otras tecnologías, la PCO tiene generalmente costos de capital similares o ligeramente superiores; sin embargo los costos de operación son los más bajos dentro de las tecnologías de control de COVs. Por ello cuando se evalúan los costos anuales, la PCO (oxidación foto catalítica) con luz solar o lámpara resultan competitivos sobre otras tecnologías destructivas en el intervalo de las condiciones especificadas.

# **Parte experimental**

### **Desarrollo Experimental y Técnicas de caracterización.**

Los precursores empleados en la preparación de los geles fueron butóxido de titania (98% Aldrich) y butóxido de zirconia (99%, Aldrich). El solvente utilizado fue n-butanol (Baker, 99%).

La relación de los óxidos es en relación de óxido de titanio 100, 90, 50, 10 y 100% en peso en  $ZrO_2$  con  $HNO_3$  utilizado para hidrólisis del alcóxido de Titanio y zirconio respectivamente. El procedimiento general de síntesis se describe a continuación (ver figura 7)

$TiO_2$ . Usado como referencia se preparó de la siguiente manera: 3.3 moles de  $H_2O$  y 3.0 moles de n-butanol son puestos con agitación constante a baja temperatura ( $0^\circ C$ ). El pH fue ajustado a  $pH=3$  con  $HNO_3$ , posteriormente se adicionan gota a gota 0.5 mol de butóxido de titanio a la mezcla por dos horas. Por último se adiciona el agua en relación  $\frac{1}{4}$  con respecto al  $TiO_2$ . La formación del gel es observado después de la adición de agua. Una vez formado el gel se deja secar a  $70^\circ C$  y posteriormente se calcina a 200, 400, 600 y  $800^\circ C$ . La  $ZrO_2$  como referencia fue sintetizada utilizando el mismo procedimiento de síntesis utilizando 0.3246 moles butóxido de zirconia.

Mezcla de óxidos de  $TiO_2-ZrO_2$  son también sintetizados con el mismo procedimiento antes mencionado. Las cantidades utilizadas son reportadas en la tabla 1. La adición de los alcóxidos de titania y zirconio fue de la siguiente manera: en un matraz se adiciona el butóxido de titanio en 2-butanol como disolvente, posteriormente se baja la temperatura a  $0^\circ C$ , una vez que la temperatura se encuentra estable, se adiciona el butóxido de zirconio y se dejan mezclar por 15 minutos, posteriormente se ajusta el pH a 3 con ácido nítrico y se procede a adicionar gota a gota el agua (también ajustada a 3 con ácido nítrico) y con el resto del alcohol utilizado como disolvente.

Table 1.-Cantidad de butoxido de titanio y zirconio utilizado para la obtención de las diferentes mezclas.

Muestra	butoxido de titanio %mol	butoxido de zirconio %mol
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (90-10%mol)	0.010	0.422
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ( 50-50 % mol)	0.2919	0.25
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ( 90-10 % mol)	0.4550	0.032

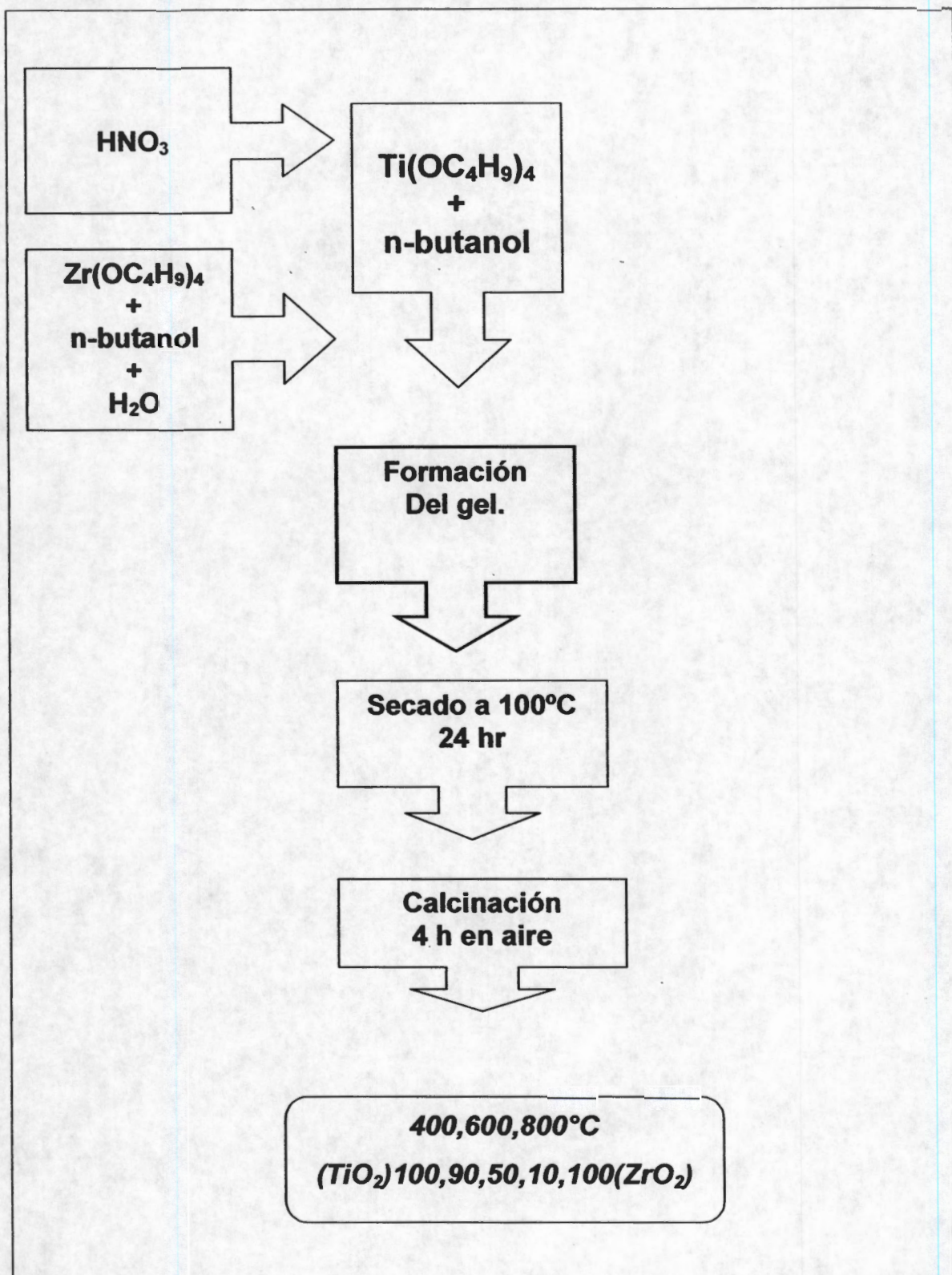


Figura 7 Síntesis de catalizadores  $TiO_2$ - $ZrO_2$ -pH por el método sol-gel.

## Análisis Térmico (ATD y ATG)

*La pérdida de peso y los patrones térmicos de los sólidos  $TiO_2-ZrO_2$  se obtuvieron a temperatura ambiente, registrándose simultáneamente en un aparato Netzch STA-409EP mediante un calentamiento lineal ( $10^\circ C/min$ ) en atmósfera de aire estático. El material de referencia utilizado fue  $ZrO_2$  activado a  $1200^\circ C$ .*

El análisis térmico reúne un conjunto de técnicas instrumentales que permiten la medición de los cambios en las propiedades de un material como una función de la temperatura. Independientemente de la variable que se este midiendo (energía, masa, longitud, diferencia de temperaturas, etc.), dentro de estas técnicas tenemos como las más representativas el análisis termogravimétrico (ATG), el análisis térmico diferencial (ATD), el análisis termomecánico (ATM) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El *análisis termogravimétrico* (ATG) [118] se basa en medir la variación del peso del sólido conforme se incrementa linealmente la temperatura, desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como  $1200^\circ C$ . Una curva de pérdida de masa contra temperatura permite conocer la estabilidad térmica, las velocidades de reacción, los procesos de reacción y descomposición de la muestra, permitiendo esto determinar cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por:

- (1) La cantidad de moléculas de agua localizadas en la superficie, determinándose el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles presentes.
- (2) La pérdida de moléculas de agua de cristalización o de alguna otra sustancia, que causa una descomposición de la muestra.
- (3) La descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una pirólisis provocan procesos de deshidrogenación.
- (4) Es posible observar un aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por una oxidación en un intervalo de temperatura generalmente alto.

El aparato necesario para realizar un análisis termogravimétrico incluye: 1) una balanza analítica sensible en cuyo platillo de platino o Al se coloca la muestra; 2) horno, programado por

lo general para aumentar la temperatura en forma lineal a una velocidad preestablecida (típicamente de 0.5 a 25°C/min.); 3) un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno y 4) un registrador que proporciona una gráfica de la masa de la muestra en función de la temperatura. A menudo, se necesita un equipo auxiliar para proporcionar una atmósfera inerte alrededor de la muestra.

El análisis termogravimétrico (ATG) presenta dos formas principales de operación: La termogravimetría estática o isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante; y la termogravimetría dinámica, en la que la muestra se calienta en una forma programada. Este último ATG es el de mayor interés en la práctica.

En el *Análisis Térmico Diferencial* (ADT) [118,119] consiste en medir la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la muestra de estudio y un material inerte de referencia, generalmente se utiliza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Observando, de esta manera las transformaciones térmicas en cierto intervalo de temperatura. Estas transformaciones involucran los calores de reacción, cambios de fase o cambios estructurales. Si el  $\Delta H$  es positivo (reacción endotérmica), la temperatura de la muestra disminuye en comparación con la temperatura de la muestra de referencia. Si el  $\Delta H$  es negativo (reacción exotérmica), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de referencia. El ADT no se limita a las reacciones en las que ocurre un cambio de masa, por otro lado, una reacción con  $\Delta H = 0$  no puede ser observada. Tanto la muestra como la referencia se calientan linealmente por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente.



## Análisis Textural.

*El área de los sólidos  $TiO_2-ZrO_2$  calcinados a 400°C, 600°C y 800°C se obtuvieron utilizando las isotermas de adsorción de nitrógeno a 75,5 K a partir de las cuales se calculó el área superficial, la distribución de volumen de poro y el volumen total de poro se midieron en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2060. Antes de realizar la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas para eliminar los compuestos volátiles adsorbidos en la superficie.*

El área específica fue determinada por el método BET, mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ , 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 modelo BJH (Barret, Joyner & Halenda).

El fenómeno de sorción se puede subdividir en dos fenómenos de adsorción y de desorción. El fenómeno de adsorción se ocasiona por que existe un exceso de energía libre en la superficie del sólido que es originado por las diferencias en las propiedades termodinámicas de la superficie y la malla cristalina. Los sólidos que manifiestan la presencia de mallas cristalinas se pueden caracterizar por diferentes niveles de instauración de electrones y esto determina la interacción entre la sustancia presente en la superficie y en toda la masa del material, y las interacciones se denominan por ser tipo físico e interacciones de tipo químico.

Las interacciones de tipo físico presentan uniones adsorbato-adsorbente como fuerza de dispersión o también fuerzas de adsorción a temperaturas menores o cercanas al punto de ebullición de la sustancia que se encuentra en la superficie del sólido, donde se involucran calores de adsorción menores a 8 Kcal/mol. En la adsorción de tipo químico se encuentran involucrados calores de adsorción características a reacciones químicas con transferencia de electrones, en este caso desorber una sustancia equivale a consumir cierta energía, que debe ser proporcional al rompimiento de un enlace químico. Los calores involucrados para ser considerados de tipo

quimisorción están en el intervalo de 8 a 200 Kcal/mol. Un proceso de fisisorción es reversible, en cambio, un proceso de quimisorción es irreversible, a menos que halla cambios térmicos llevando consigo una reducción en la energía de activación. En la superficie del sólido se logra mantener un equilibrio tipo condensación- evaporación de tal forma que a presiones altas se obtiene mayor adsorción superficial, este fenómeno lleva una pérdida de grados de libertad de la sustancia adsorbida, y la variación de la entalpía debe ser menor que cero ( $\Delta H < 0$ ), por lo que en estos procesos al incrementar la temperatura se presenta la desorción de la sustancia adsorbida. La determinación de la cantidad de sustancia adsorbida se hace conociendo la presión y la concentración que se necesita de está al inicio y principalmente al final, cuando la cantidad de sustancia que se utiliza esta en equilibrio.

Por definición la textura de un sólido es conocida si podemos describir su arquitectura espacial en el intervalo de dimensiones entre 0.3 nm (limite inferior) y 1 mm (limite superior). También puede conocerse la textura de un cuerpo sólido si conocemos su área superficial y también la localización.

Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Encuanto más pequeña es una partícula, más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido.

La IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY) [115] clasifica los poros de acuerdo con su tamaño como sigue:

Microporos, < 2 nm de diámetro (20 Å)

Mesoporos, 2 – 50 nm de diámetro (20-500 Å)

Macroporos, > 50 nm de diámetro (mayores a 500 Å)

El estudio de la textura de sólidos (tamaño, forma y distribución de poros) se realiza con la adsorción física de gases siendo este método ideado por Brunauer, Emmet y Teller [116], conocido como método BET. Ésta es una técnica sencilla y confiable, y se lleva a cabo cuando un

gas o líquido (adsorbato) por ejemplo: Nitrógeno, argón, agua o alcoholes, siendo el más usado y apropiado el nitrógeno, entra en contacto íntimo con el sólido (adsorbente). El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por la adsorción capa por capa en meso y macroporos, obteniéndose datos experimentales para reproducir isothermas de adsorción. La forma de las isothermas depende de la textura porosa del sólido. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC se distinguen seis tipos, pero solamente cuatro son los usualmente encontrados en la caracterización de catalizadores [120-122] (ver figura 8).

- *Sólidos Microporosos* (Tipo I ó Tipo Langmuir). Esta isoterma reversible es cóncava hacia el eje  $p/p_s$  y se aproxima a un valor límite cuando  $p/p_s \rightarrow 1$ . Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos de diámetro inferior a 25 Å, con superficies externas relativamente pequeñas (p. ej; carbones activados, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos porosos), y la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área superficial interna. La adsorción inicia a presión relativa baja, la parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) de gas adsorbido. El relleno total de los poros requiere de presión relativa alta. Llenos los microporos, la adsorción continúa sobre la superficie externa, describiendo un comportamiento similar a los sólidos macro o mesoporosos.
- *Sólidos Macroporosos* (Tipo II). Esta es la forma normal de la isoterma reversible que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso. Este comportamiento representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que la parte lineal al inicio de la adsorción, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa esta completo y está a punto de comenzar la adsorción en multicapa.
- *Sólidos Mesoporosos* (Tipo IV). Rasgos característicos de este tipo de isoterma son su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos, y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativamente alta. La parte inicial de la isoterma se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma Tipo II obtenida. Este tipo de isothermas lo

presentan sólidos con un diámetro de poro superficial de 200 Å.

- *Sólidos Ultramicroporosos Uniformes (Tipo VI)*. Debido a que la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes, una isoterma escalonada debe ser obtenida, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada escalón corresponde a la adsorción sobre grupos de sitios diferentes y la altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

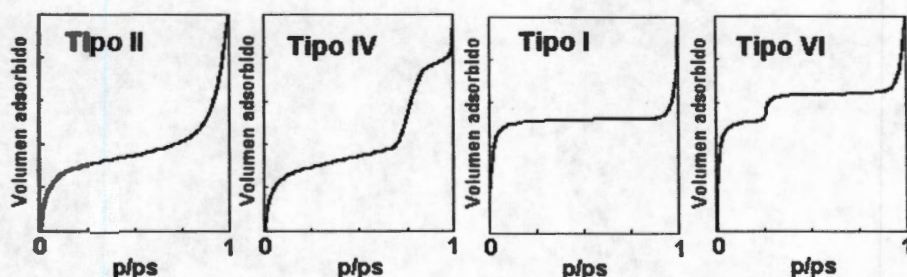


Figura 8. Tipos de isothermas de adsorción de nitrógeno.

La desorción del adsorbato, después de que se logra la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos ocurre usualmente a una presión inferior a la condensación capilar dando una *histéresis*. Ésta es debida a la forma del poro, tales ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas (Figura 9) y clasificados por la IUPAC [120,124] como sigue:

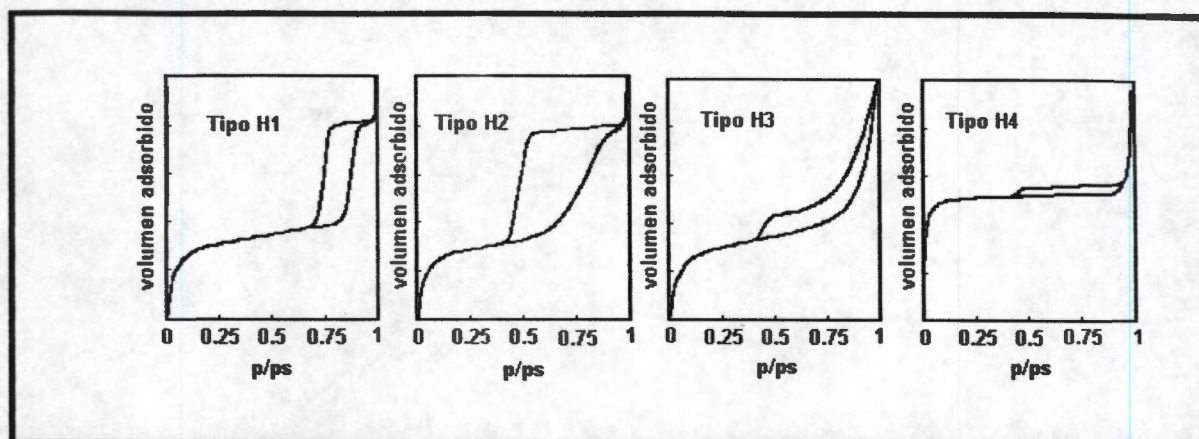


Figura 9. Tipos de histéresis de las isothermas de adsorción de nitrógeno

- (1) Histéresis tipo H1. Las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe, por otros medios, que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poro.
- (2) Histéresis tipo H2. El ciclo del tipo H2 es especialmente difícil de interpretar; en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpo anchos (conocidos frecuentemente como poros en “cuello de botella”), pero ahora se sabe que esta es una visión demasiado simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de interconexión en la red de poros.
- (3) Histéresis tipo H3. Esta no presenta una adsorción límite a  $p/p_s$  alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija (láminas o placas).
- (4) Histéresis tipo H4. se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de láminas o placas, pero en este caso, el carácter Tipo I de la isoterma indica existencia de microporosidad.

Los modelos simples de poros [125] (figura 10) que existen, aunque son idealizados, están suficientemente cerca del sistema real encontrados en la práctica y estos son:

- Poros cilíndricos                                    histéresis tipo H1.
- Poros en forma de tintero                        histéresis tipo H2.
- Poros en forma de embudo                      histéresis tipo libre.
- Poros en forma de placas paralelas            histéresis tipo H3.
- Cavidad entre esferas de contacto            histéresis tipo H1.

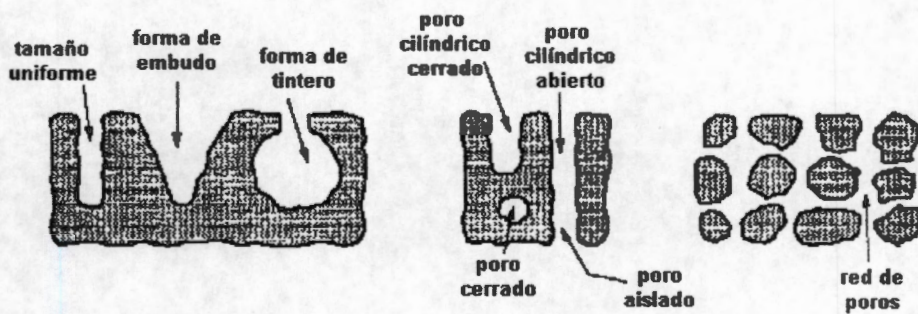


Figura 10. Tipos de poros.

## Difracción de Rayos-X.

*Los patrones de difracción de rayos X de polvo, de los sólidos  $TiO_2-ZrO_2$  calcinados a 400°C, 600°C y 800°C se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando se obtuvieron en equipo Siemens, modelo D 500, adaptado con monocromador de haz secundario con radiación  $K_\alpha$  (1.5406 Å) del Cu, el cual se operó con un voltaje de 35 kv, corriente de 25 mA, la constante de tiempo fue de 4 seg, intervalo angular de 4 a 70° y velocidad angular de 2°/min.*

**Naturaleza de los rayos X.** Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta 0,001 nm (1 nm equivale a  $10^{-9}$  m). Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta del espectro electromagnético, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda, que están más próximos a la zona de rayos gamma o incluso se solapan con ésta, se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X 'blancos', para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos, que tienen una única longitud de onda. Tanto la luz visible como los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. La luz visible corresponde a transiciones de electrones externos y los rayos X a transiciones de electrones internos. En el caso de la radiación de frenado o *bremsstrahlung* (ver más adelante), los rayos X se producen por el frenado o deflexión de electrones libres que atraviesan un campo eléctrico intenso. Los rayos gamma, cuyos efectos son similares a los de los rayos X, se producen por transiciones de energía en el interior de núcleos excitados. Los rayos X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierde en forma de calor; el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Los rayos X emitidos no pueden tener una energía mayor que la energía cinética de los electrones que los producen. La radiación emitida no es monocromática, sino que se compone de una amplia gama de longitudes de onda, con un marcado límite inferior que corresponde a la energía máxima de los electrones empleados para el bombardeo. Este espectro continuo se denomina a veces con el término alemán *bremsstrahlung*, que significa 'radiación de frenado', y es independiente de la naturaleza del blanco. Si se analizan los rayos X emitidos con un espectrómetro de rayos X, se

encuentran ciertas líneas definidas superpuestas sobre el espectro continuo; estas líneas, conocidas como rayos X característicos, corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco. En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede hacer dos cosas: inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que su energía cinética o provocar la emisión de rayos X de energías determinadas, que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco.

### **Propiedades de los rayos X**

Los rayos X afectan del mismo modo que lo hace la luz. La absorción de rayos X por una sustancia depende de su densidad y masa atómica. Cuanto menor sea la masa atómica del material, más transparente será a los rayos X de una longitud de onda determinada.

#### *Fluorescencia*

Los rayos X también producen fluorescencia en determinados materiales, como el platinoocianuro de bario o el sulfuro de cinc. Si se sustituye la película fotográfica por uno de estos materiales fluorescentes, puede observarse directamente la estructura interna de objetos opacos. Esta técnica se conoce como fluoroscopia.

#### *Ionización*

Otra característica importante de los rayos X es su poder de ionización, que depende de su longitud de onda. La capacidad de ionización de los rayos X monocromáticos es directamente proporcional a su energía. Esta propiedad proporciona un método para medir la energía de los rayos X. Cuando se hacen pasar rayos X por una cámara de ionización se produce una corriente eléctrica proporcional a la energía del haz incidente. Además de la cámara de ionización, otros aparatos más sensibles como el contador Geiger o el contador de centelleo también miden la energía de los rayos X a partir de la ionización que provocan. Por otra parte, la capacidad ionizante de los rayos X hace que su trayectoria pueda visualizarse en una cámara de niebla o de burbujas.



### ***Difracción de rayos X***

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X.

La porción del espectro electromagnético que está entre la luz ultravioleta y la radiación gamma se llama la región de Rayos X. Los Rayos X, están en un intervalo aproximado de longitudes de onda de 0.1 a 100 Å, se producen siempre que una partícula eléctricamente cargada y moviéndose con suficiente energía sufre una brusca desaceleración. En los tubos de Rayos X se emplean electrones acelerados mediante una diferencia de potencial de unas decenas de miles de voltios que se dirigen contra el ánodo o anticátodo metálico, la longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones incidentes. En el lugar del impacto se producen Rayos X que radian en todas direcciones, pero sólo una mínima parte de la energía de los electrones se transforma en Rayos X. Más del 99% del total de energía cinética del electrón se disipa en forma de calor. La distribución de la energía radiante entre las diferentes longitudes de onda del espectro de Rayos X es materia de primera importancia para los varios métodos de análisis de los cristales y las diferentes técnicas de radiografía industrial.

Los elementos y sus compuestos químicos generalmente se encuentran en alguna forma en los tres estados de agregación de la materia; sólido, líquido y gaseoso. En los sólidos y líquidos la distancia entre sus átomos es del orden de algunos Å (contienen  $10^{22}$ - $10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ ). En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como "patrón", que no es más que un arreglo tridimensional de lo que se conoce como "celda unitaria". Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún

material o pedazo de un material podemos decir que se trata de un cristal. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura, se encuentra limitada por el tamaño del cristal (en que la estructura es periódica), puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstrom. La característica esencial de un cristal es la periodicidad en su estructura; cuando no se cuente con esta característica en los materiales podemos decir que se trata de un material "amorfo". Los cristales consisten en un arreglo tridimensional ordenado de iones, que se mantienen en posiciones fijas por medio de fuerzas coulómbicas balanceadas. Estos cristales poseen estructuras geométricas definidas que muchas veces resultan evidentes en su apariencia exterior. Todos estos cristales, al ser alcanzados por un haz de Rayos X, los difunden simultáneamente. En general, las ondas dispersadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como *difracción*. Así, por ejemplo, las caras definidas y los planos de partición que resultan evidentes en las gemas, indican la disposición ordenada de los iones que constituyen los cristales. El estudio de la geometría externa de los cristales se llama "cristalografía óptica". El estudio de la disposición geométrica de los iones y las moléculas en los cristales se denomina "cristalografía de rayos X". Los conocimientos relativos a la forma en que ordenan los iones y las moléculas en los cristales se pueden utilizar para predecir la estructura externa de éstos, lo que las hace ciencias complementarias.

La observación de los Rayos X difractados sólo en ciertas direcciones permitidas es enteramente análoga a la difracción de la luz por una red. Tanto en el cristal como en la red, los ángulos permitidos son determinados solamente por la distancia que se repite de la estructura periódica y por la longitud de onda de la radiación. La estructura detallada de las líneas paralelas en la red afectará las intensidades en los ángulos permitidos, pero el espaciado de la red es la única propiedad de ésta incluida en la ecuación:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$$

que es la fórmula para la red de difracción lineal. Análogamente, las distancias entre puntos idénticos en un cristal comprende la única información requerida en las ecuaciones

cristalográficas correspondientes. Puesto que los cristales tienen estructuras periódicas tridimensionales, se necesitan tres ecuaciones:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = h\lambda$$

$$b(\cos \beta_0 - \cos \beta) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = l\lambda$$

Estas ecuaciones, se llaman ecuaciones de Laue. Los ángulos entre el rayo incidente y los ejes de la celda unidad  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , son  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son los ángulos correspondientes para el rayo difractado. Interferencia constructiva ocurrirá sólo para valores de estos ángulos en los que  $h$ ,  $k$ ,  $l$  en las ecuaciones anteriores son enteros.

Poco después del descubrimiento de la difracción de Rayos X, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de luz por un espejo plano, reformularon la difracción de los Rayos X y desarrollaron una expresión analítica muy simple que, como se verá más adelante, es equivalente a las ecuaciones de Laue, pero resulta mucho más sencilla. Efectivamente, los Bragg, al estudiar la reflexión de los Rayos X sobre caras exfoliadas de halita (NaCl) y al usar radiación monocromática, comprobaron que:

- a) La reflexión de los Rayos X tenía lugar al incidir sobre sólidos cristalinos, esto es, a un ángulo de incidencia  $\theta$  correspondía otro  $\theta$  de reflexión.
- b) A diferencia con el fenómeno de reflexión de la luz, los Rayos X se reflejaban en sólo una mínima proporción.
- c) La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de  $\theta$  que dependían.
  1. De la  $\lambda$ . de los rayos X utilizados.
  2. del tipo de cristal empleado.
  3. De la orientación cristalográfica del cristal.

Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal.

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual al número entero de longitudes de onda. Estos se ilustran en la Fig. 11, en donde los Rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden, formando un ángulo  $\theta$ , sobre un conjunto de planos con espaciado  $d$ . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia  $AB + BC$ , mayor que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda$$

En donde  $n$  es un entero. Se deduce por geometría elemental que

$$AB = BC = d \sin \theta$$

Por consiguiente,

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

y esta es la conocida ley de Bragg [126]: Esta ecuación puede visualizarse como una refracción de los rayos X provocada por los planos cristalográficos ( $hkl$ ) los cuales se encuentran separados una distancia  $d_{hkl}$ .

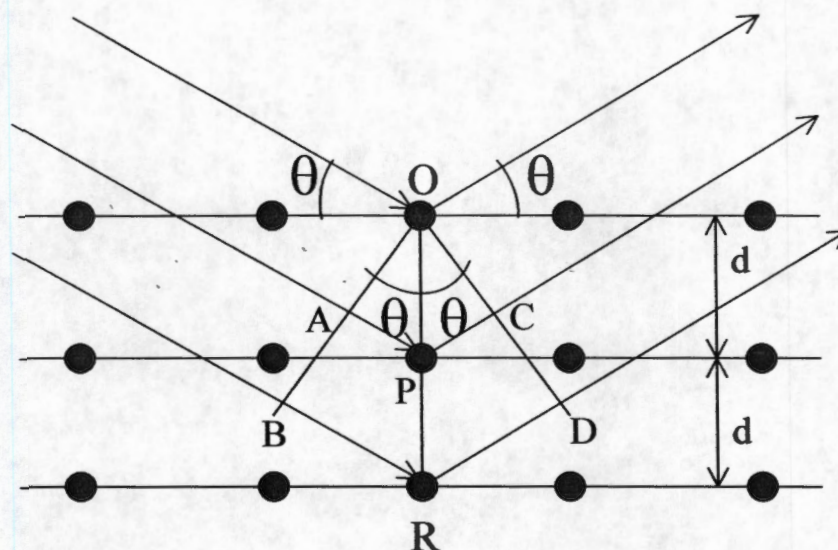


Figura 11. Demostración de la ley de Bragg, en la reflexión por los planos atómicos de un cristal.

Desde su descubrimiento en 1912 por *Von Laue*, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

El diagrama de difracción de rayos-X de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo de su arreglo atómico. Así, para identificar la fase cristalina de un compuesto, los difractogramas de los sólidos se comparan con las tarjetas clasificadas del "Joint

Committee of Power Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)” el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

### **Espectroscopia Raman.**

*Los espectros Raman de los sólidos  $TiO_2-ZrO_2$  calcinados a 400°C, 600°C y 800°C se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo Labram micro-Raman ISA. La línea de excitación fue de 632.8 nm de un láser de He-Ne. El poder del láser de 40mW, sobre las muestras se mantuvo bajo (aprox. 1mW) para evitar efectos térmicos.*

La espectroscopia Raman se basa en las transiciones vibracionales y rotacionales, similares a la espectroscopia infrarroja. Dado que las reglas de selección son diferentes, la información obtenida frecuentemente complementa la obtenida por los estudios de infrarrojo y proporciona información estructural muy valiosa.

En un experimento Raman, un rayo monocromático de luz ilumina la muestra; observaciones de luz dispersada en ángulo recto respecto al rayo incidente son realizadas (ver figura 12). Un requisito importante es que el detector se encuentre en ángulo recto a la fuente de luz. Un problema que puede ocurrir es la absorción del rayo de luz monocromática (el cual conduce a la descomposición) causando fluorescencia. Este problema es minimizado con la selección de una línea láser apropiada: el láser de He-Ne da una línea de 632.8 Å (rojo); el láser de Ar da líneas de 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 y 5145 Å (azul-verde) (el Ar<sup>+</sup> líneas a 4880 y 5145 son usadas frecuentemente); y el láser de Kr da líneas a 5682 y 6471 Å.



Figura 12. Esquema de un experimento Raman.

Un *cuanto* de luz incidente de frecuencia  $\nu^0$  y energía  $h\nu^0$  incide sobre una molécula y es dispersado con la misma frecuencia inalterada. Esto es conocido como una dispersión Rayleigh. El mecanismo implica la inducción de un momento dipolar,  $D$ , en la molécula cuando ésta se localiza en el campo del vector eléctrico de la radiación. Los electrones en la molécula son forzados a tener oscilaciones de la misma frecuencia que la radiación, por lo que este dipolo oscilante radia energía en todas direcciones, lo que explica la dispersión Rayleigh. Si el fotón es absorbido y re-emitido durante el proceso se produce lo que se conoce como fluorescencia. La diferencia entre dispersión y fluorescencia depende del tiempo de vida de la especie formada en la colisión fotón-molécula.

El proceso de dispersión describe la correspondencia que existe entre una colisión elástica de la molécula con el fotón. En una colisión inelástica, dispersión Raman [125], la molécula en su estado vibracional fundamental acepta energía del fotón que ha sido dispersado, excitando a la molécula a un estado vibracional de mayor energía, mientras la radiación incidente ahora es dispersada con energía  $h(\nu^0 - \nu_v)$ . En la medición de la luz dispersada en ángulo recto, se detecta una frecuencia  $\nu^0 - \nu_v$ , llamada línea Stokes (ver figura 13). La medición del valor de  $\nu_v$  es idéntica a la frecuencia infrarroja que debe excitar este modo de vibración si fuera activo en infrarrojo.

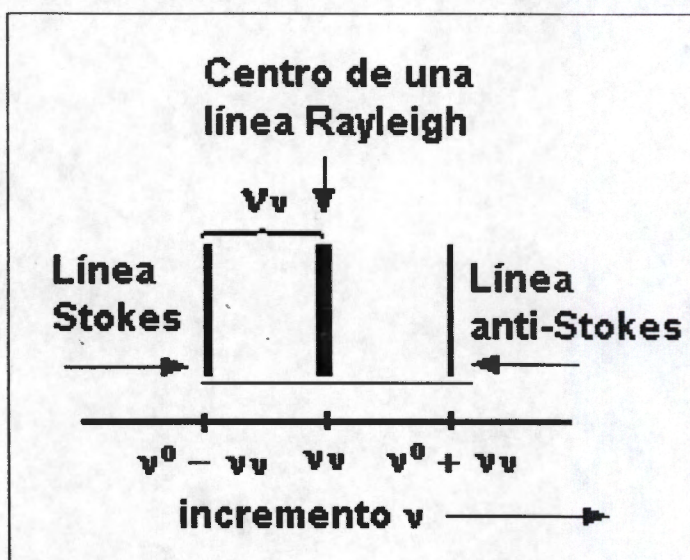


Figura 13. Esquema de las líneas observadas en un espectro Raman.

Una molécula en el estado excitado vibracional  $\nu = 1$  puede colisionar con un *cuanto* de luz incidente de frecuencia  $\nu^0$ . La molécula retorna a su estado fundamental cediendo su energía adicional  $h\nu_v$  al fotón. Este cuanto es dispersado tendrá una frecuencia  $\nu^0 + \nu_v$ . La línea espectral con esta frecuencia es conocida como una línea anti-Stokes (Figura 13). Debido a la distribución Boltzmann, existen menos moléculas en el estado  $\nu = 1$  que en  $\nu = 0$ , por lo tanto la intensidad de la línea anti-Stokes es menor que la de la línea Stokes.

En otras palabras, la espectroscopia Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias [124]. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada ( $\nu_1$ ), una vibración doblemente degenerada ( $\nu_2$ ) y dos vibraciones triplemente degeneradas ( $\nu_3$  y  $\nu_4$ ); de ellas, sólo  $\nu_3$  y  $\nu_4$  son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman.



Para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  la espectroscopia Raman es de gran utilidad, debido a que, las fases monoclinica y tetragonal de la zirconia presentan distinto espectro Raman y si se le adiciona Titanio, entonces, el espectro puede presentar señales de la zirconia monoclinica o tetragonal y a su vez puede mostrar señales correspondientes a la fases anatasa y/o rutilo, o bien a la fases cristalina  $\text{ZrTiO}_4$  con un espectro Raman totalmente distinto a los componentes individuales.

Por ejemplo en el caso de la zirconia la fases monoclinica y tetragonal se muestra un pico Raman que se traslapa para ambas fases a  $300\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, a  $148$  y  $264\text{ cm}^{-1}$  sólo se observa las bandas de la fase tetragonal y las banda características de la fase monoclinica se presentan a  $105$  y  $224\text{ cm}^{-1}$  [127].

En el caso de  $\text{TiO}_2$  los picos a  $146, 196, 398, 515$  y  $636$  corresponden a modos activos de simetria  $E_g, E, B_{1g}, A_{1g}+B_{1g}$  y  $E_g$  de la fases anatasa [128].

### Espectroscopia FTIR.

*Las muestras calcinadas (de manera insitu  $400, 600$  y  $800^\circ\text{C}$ ) de los sólidos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se obtuvieron, en el mediano infrarrojo. Estas muestras fueron diluidas con KBr (3% en peso) y sometidas a una presión de 5 toneladas obteniendo una pastilla 1 cm de diámetro. La pastilla es colocada en un porta muestras y se analiza en un equipo Nicolet 170-SX.*

La espectroscopia FTIR es una excelente técnica para investigar de manera cualitativa el comportamiento de los grupos funcionales (bandas estructurales) de los sólidos, y se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y microondas, la cual abarca de los  $4000$  a los  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Los núcleos de los átomos enlazados experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. (Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La longitud de onda de

la absorción depende de las masas relativas de los átomos, de las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación y, por consiguiente, ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda. Un enlace O-H, por ejemplo, absorbe energía a unos  $3330\text{ cm}^{-1}$  ( $3.0\text{ }\mu\text{m}$ ); una radiación con esta longitud de onda, produce un aumento en las *vibraciones de alargamiento* del enlace O-H, el cual consiste en un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye. Este mismo enlace absorbe también unos  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $8.0\text{ }\mu\text{m}$ ), fenómeno relacionado con un aumento en las *vibraciones de flexión*, estas vibraciones son de diferentes tipos: de tijera, de oscilación, y de torsión en el plano. Estos distintos tipos de vibración se denominan modos fundamentales de vibración.

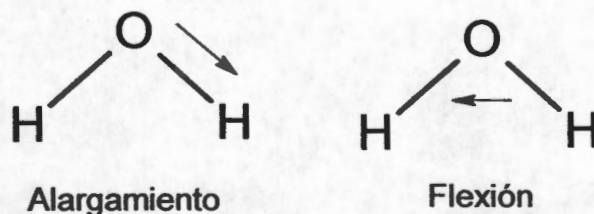


Figura 14. Modos de vibración de alargamiento y flexión.

Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace. Ello se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares originan absorciones mucho más intensas.

La sensibilidad de los diferentes métodos espectroscópicos puede aumentar en forma significativa si se le aplica la Transformada de Fourier (FT), obteniendo como resultado la recuperación de señales débiles en un fondo ruidoso. En la espectroscopia infrarroja la longitud de onda de la radiación electromagnética tiene la misma frecuencia de vibración de las moléculas en la muestra. De esta manera, un espectrómetro es un instrumento capaz de medir la intensidad

de una banda estrecha de radiación electromagnética continua en un rango amplio de longitud de onda.

## Adsorción de Piridina.

*Los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en la superficie de los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo con ventanas de  $\text{CaF}_2$  y conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", así como la adsorción y termodesorción de la piridina. Las muestras calcinadas se comprimen en pastillas delgadas ("autosoportadas"), cuyo peso es de aproximadamente 0.017 g.*

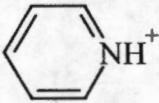
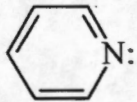
La piridina se ha usado ampliamente como adsorbato en medidas de termodesorción programada. Tiene la ventaja de ser una base más débil que el amoníaco, por lo tanto se adsorbe selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes. Su gran tamaño, sin embargo, restringe su accesibilidad a poros pequeños [129].

De acuerdo con la definición de acidez, cuando la conversión involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, la acidez es del tipo Brønsted, mientras que si la especie adsorbida comparte su par electrónico con la superficie del sólido, la acidez es de tipo Lewis. Como los métodos para determinar la cantidad de sitios ácidos y la fuerza ácida (TDP de  $\text{NH}_3$ ) no distinguen entre el tipo de estos sitios ácidos, para deducir la acción catalítica de un sólido ácido es necesario distinguir entre la acidez Brønsted y Lewis.

Aplicando la espectroscopia infrarroja es posible distinguir entre la acidez Brønsted y Lewis, si a la superficie de un sólido se le adsorbe una molécula básica como la piridina. Esta base se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos Brønsted y Lewis y pueden ser identificadas y cuantificadas mediante espectroscopia infrarroja.

En la tabla 2 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Tabla 2. Bandas características de piridina adsorbida en sitios ácidos.

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ion piridinio (Brönsted)		1638, 1620, 1545 y 1490
Piridina coordinadamente (Lewis)	enlazada 	1620, 1577, 1490 y 1450
Piridina fisisorbida		pico muy ancho a 3000

De estas reacciones es posible obtener información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en la región espectral de 1700 a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . La cuantificación experimental de la acidez requiere de un sistema especial o celda que permita tener un vacío confiable y un control adecuado de la temperatura.

**Termodesorción Programada de amoniaco (TPD-NH<sub>3</sub>).**

*Las muestras calcinadas a 400, 600 y 800°C de los sólidos TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se obtuvieron por TPD de amoniaco en un equipo altamira equipado con tres estaciones.* La desorción a temperatura programada TPD de moléculas básicas tales como el NH<sub>3</sub> ha sido ampliamente estudiada para caracterizar las propiedades ácidas de los óxidos metálicos. El experimento consiste en la adsorción de una mezcla certificada al 20% NH<sub>3</sub> balance en He sobre el material de interés, posteriormente se hace pasar un flujo de gas inerte, incrementando la temperatura y midiendo cuantitativamente la cantidad de base desorbida. Sin embargo, el TPD de NH<sub>3</sub> por sí solo no da información sobre el tipo de acidez (Brønsted o Lewis). Por otro lado el amoniaco es un adsorbente común porque es accesible a todos los sitios ácidos del catalizador, ya que tiene un diámetro cinético de 2.6Å. El amoniaco también da información sobre la fuerza ácida débil, media y fuerte, dependiendo de la interacción de éste con el material. Con este método, la ruta de desorción de las bases pre-adsorbidas son continuamente medidas por calentamiento del catalizador en un gas inerte, como helio o nitrógeno.

## Adsorción de CO<sub>2</sub> por FTIR.

*Los espectros de infrarrojo CO<sub>2</sub> adsorbido en la superficie de los sólidos se obtuvieron con un equipo Nicolet 710-SX, el cual cuenta con una celda de cuarzo con ventanas de CaF<sub>2</sub> y conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", así como la adsorción y termodesorción del CO<sub>2</sub>. Las muestras calcinadas se comprimen en pastillas delgadas ("autosoportadas"), cuyo peso es de aproximadamente 0.017 g.*

Usando adsorción de CO<sub>2</sub> se pueden identificar los sitios básicos. El consumo total de dióxido de carbono adsorbido depende de la temperatura de adsorción. Por ejemplo a 673K una muestra de MgO puede tener un gran número de sitios básicos aproximadamente  $8.86 \times 10^{20}$  de sitios por gramo. Cuando la temperatura de adsorción es llevada desde 873 a 1073 K, el número de centro básicos se reduce desde  $7.12 \times 10^{20}$  a  $5.69 \times 10^{20}$  sitios por gramo [20].

Los sitios básicos se pueden relacionar con el área específica, con el tamaño de cristalito o con defectos estructurales.

Cuando los picos de desorción se observan a baja temperatura, asigna a sitios básicos débiles, sin embargo cuando los picos de desorción se obtienen a altas temperaturas indica que esos sitios básicos tienen una gran fuerza básica.

El análisis de adsorción de CO<sub>2</sub> se efectuó haciendo primero un pretratamiento a la temperatura de calcinación posteriormente se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente, a esa temperatura de adsorbe el CO<sub>2</sub> (Linde UPA) y posteriormente se lleva acabo la evacuación del CO<sub>2</sub>, mostrándose únicamente el CO<sub>2</sub> que, queda absorbido sobre los sitios básicos del sólido, si los sitios son fuertes se inicia un calentamiento hasta culminar la desorción.

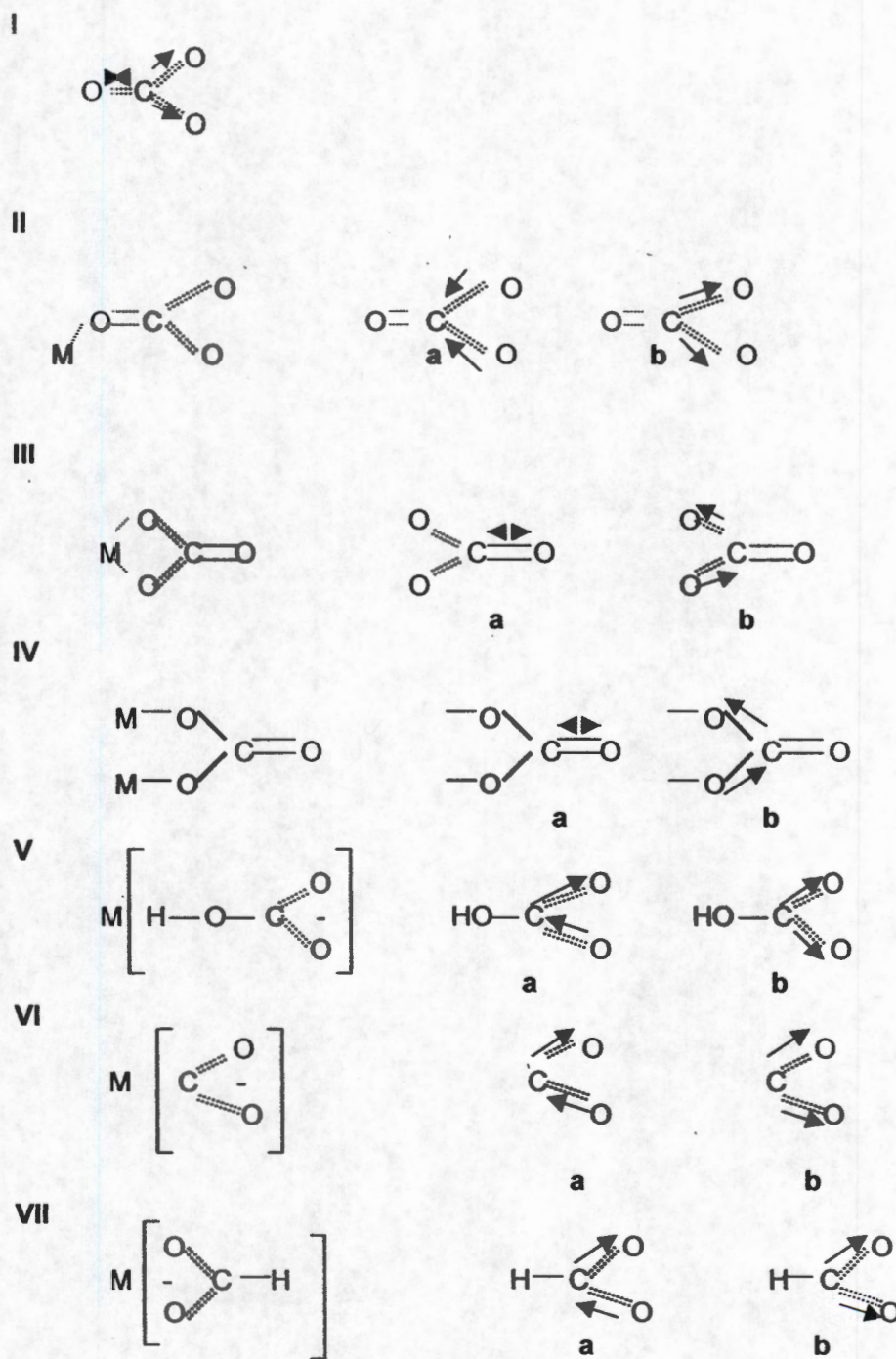
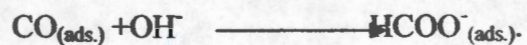


Figura 15.. Estructura de los carbonatos y carboxilatos [130].



- I. Carbonato no coordinado  $\text{CO}_3^{2-}$ : (esquema 15.I), es una vibración asimétrica de alargamiento a  $1415\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ . Usualmente está firmemente adherido a la superficie y se descompone a altas temperaturas.
- II. Carbonato monodentado: (esquema 15.II), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a  $1420\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ , (esquema 15.II.a) y vibraciones asimétricas de alargamiento a  $1330\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.II.b) y una banda adicional  $\nu_{\text{CO}}$  a  $980\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ . La estabilidad térmica es alta, cerca de la estabilidad del carbonato no coordinado.
- III. Carbonato bidentado: (esquema 15.III), presenta un doblete de vibraciones asimétricas de alargamiento a  $1600\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.III.a) y vibraciones asimétricas de alargamiento a  $1280\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.III.b) y una banda de vibración asimétrica,  $\nu_{\text{COO}^-}$  a  $980\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ , además una futura banda a  $830\text{ cm}^{-1}$ . La estabilidad térmica de esta estructura es reportada como más baja en relación con las dos anteriores.
- IV. Carbonato punteado: (esquema 15.IV), presenta doblete ancho de vibraciones asimétricas de alargamiento a  $1780\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.IV.a), una vibración asimétrica de alargamiento a  $1250\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  y una banda asimétrica de alargamiento  $\nu_{\text{COO}^-}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , esta estructura no es tan común como las anteriores.
- V. Ión bicarbonato,  $\text{CO}_3\text{H}^-$ : (esquema 15.V), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a  $1615\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.V.a), una vibración asimétrica de alargamiento a  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.V.a) y una banda asimétrica de alargamiento O-H  $\nu_{\text{OH}^-}$  aproximadamente a  $3600\text{ cm}^{-1}$  y  $\delta_{\text{OH}}$  aproximadamente a  $1225\text{ cm}^{-1}$ . Esta estructura supone la existencia de grupos OH y oxígeno en superficie, su estabilidad térmica es baja y la descomposición ocurre a una temperatura mayor que al ambiente.
- VI. Ión carboxilato,  $\text{COO}^-$ : (esquema 15.VI), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a  $1570\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.VI.a), una vibración asimétrica de alargamiento a  $1350\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.VI.b), no con las bandas a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . La estabilidad térmica es algo más baja que aquellos carbonatos.
- VII. Ión formato  $\text{HCOO}^-$ : (esquema 15.VII), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a  $1580\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.VII.a), una vibración asimétrica de

alargamiento a  $1340\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  (esquema 15.VIIb) y una banda de vibración de la unión C-H a  $2740\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . Esta estructura es formada por la reacción:



Su estabilidad térmica es más alta que a del ión bicarbonato [131].

## **Microscopía Electrónica de Transmisión.**

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 ángstroms (1 ángstrom es 0,000000001 metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 Angstroms.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponer de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra la imagen que producen los electrones.

Por TEM, se examina una gran parte de la muestra. Su funcionamiento se basa en recorrer con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopios es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

### **Actividad catalítica**

Para que un catalizador específico sea útil en un proceso catalítico, las características más importantes que debe reunir son:

1. Alta actividad
2. Selectividad
3. Vida promedio considerable sin desactivación.

La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas de presión y temperatura, referida a algún parámetro característico del catalizador como la masa, el área específica, sitio activo, etc.

El uso de reacciones modelo permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir por qué un sólido es mejor catalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios (naturaleza, disposición espacial y fuerza) deben ser conocidas. Las reacciones modelo que se emplearon en este trabajo para el estudio de la actividad catalítica de los diferentes sólidos obtenidos fueron las reacciones de deshidratación de 2-propanol.

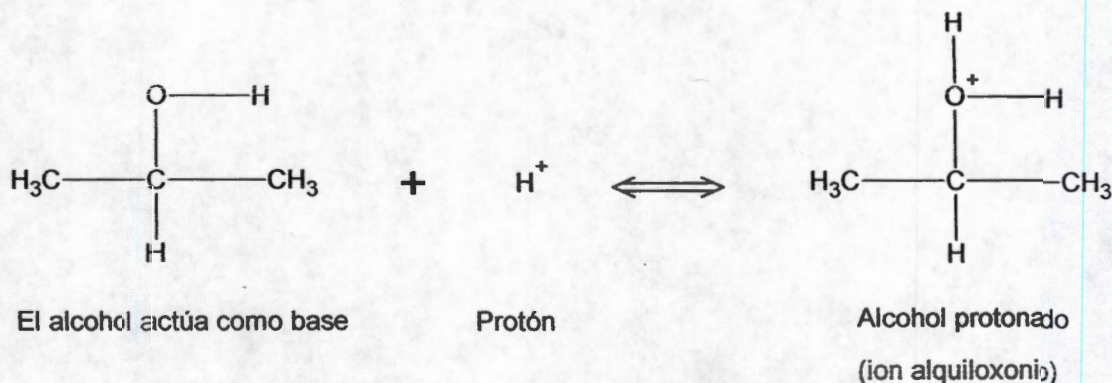
La deshidratación de alcoholes produce principalmente olefinas y se puede efectuar tanto con catalizadores sólidos ácidos como con básicos, siendo menos activos los últimos. Ejemplo de catalizadores ácidos empleados en la deshidratación industrial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (el más versátil), fosfatos metálicos, óxidos metálicos, y resinas de intercambio cationico.

En la deshidratación sobre catalizadores ácidos generalmente se obtienen productos Saytzeff, mientras que la deshidratación sobre óxidos básicos tales como  $\text{ThO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  rinden productos de eliminación Hoffmann [132]. La deshidratación sobre catalizadores fuertemente básicos, tales como  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , está siempre acompañada por una apreciable deshidrogenación.

El efecto de las condiciones de preparación se reporta como un factor determinante en las propiedades texturales de los sólidos. El catalizador de hidrólisis, empleado en la preparación de los sólidos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , es un factor importante sobre el área superficial, la acidez, así como la actividad [133].

La deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ó ácido para-toluensulfónico ocurre a  $250^\circ\text{C}$ .

La deshidratación de alcoholes es un ejemplo típico de una reacción por pasos y reversible, con un mecanismo iónico que involucra la formación de iones carbonio como intermediarios. En el primer paso el alcohol actúa como una base y acepta un protón formándose un alcohol protonado, ion oxonio, éste paso requiere baja energía de activación, por lo tanto es muy rápido:



En el segundo paso el enlace carbono-oxígeno del alcohol protonado se debilita y la molécula puede separarse en una molécula de agua y en un carbocatión. Este paso requiere una alta energía de activación, es muy lento y por lo tanto determinante de velocidad para la reacción total.

En el tercer paso, bajo estas condiciones de reacción la mayoría de los cationes pierden un protón por el choque con una molécula de alcohol, formando el propileno y el alcohol protonado.

Cuando una reacción de eliminación transcurre con mecanismos E1, la formación del carbocatión intermedio es el paso que controla la velocidad. Además dan lugar predominantemente al producto más sustituido (Saytzeff).

Básicamente la descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación), como se muestra en la Figura 16. A altas temperaturas (300-600°C) puede tener lugar la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO<sub>2</sub>. Además se ha reportado la formación de éteres a bajas temperaturas a partir de etanol [134]. El primer paso en la reacción de deshidratación es la formación de un ion carbonio, debido a la abstracción del grupo OH del alcohol por los sitios ácidos del catalizador.

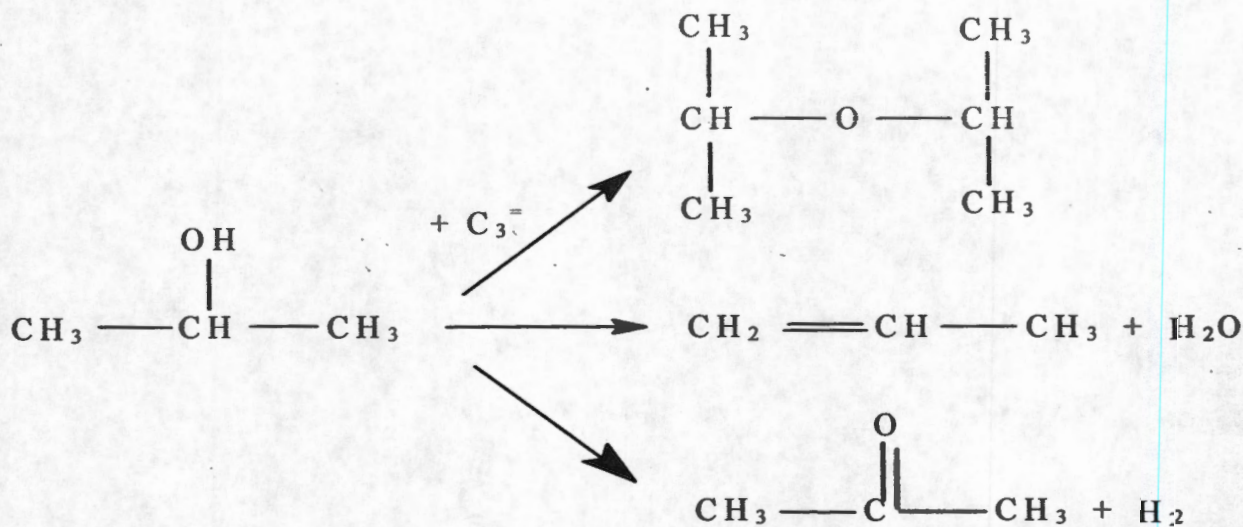


Figura. 16 Rutas de descomposición de 2-propanol.

Para establecer en cual de los dos regímenes de operación nos encontramos, se realiza un barrido de temperatura-tiempo, el cual consiste en variar la relación de temperatura, su incremento con el tiempo, y medir el grado de conversión ( $X_a$ ) alcanzando, con estos valores se realiza una gráfica de conversión contra temperatura.

Las evaluaciones cinéticas se efectúan en régimen diferencial principalmente porque se minimizan efectos de transporte de materia y energía, y porque dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor de tipo continuo de mezcla completa. En régimen diferencial se puede aplicar directamente:

$$\tau = \frac{m}{V_0} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$$

De esta ecuación se obtiene la expresión que se define la rapidez específica de reacción para sistemas gaseosos:

$$-r_a = \frac{F_{a0} X_a}{M}$$

Donde:

$M$  = masa del catalizador (g)

$F_{ao}$  = Flujo molar del reactivo (mol/s)

$(-r_a)$  = Velocidad específica de reacción (mol/g s)

$X_a$  = Grado de conversión

Sabiendo que:

$$F_{ao} = C_{ao}V_o$$

Donde:

$C_{ao} = (P_a V_o / RT_a)$  Concentración del reactivo a la entrada (gmol /L).

$V_o$  = Flujo volumétrico total (l/s).

$P_s$  presión interna del sistema (mmHg)

$T_a$  = Temperatura ambiente (°K)

$R$  = constante de los gases (l.mmhg/gmol.K)

Además:

$$X_a = \frac{N_{ao} - N_a}{N_{ao}}$$

Donde:

$N_{ao}$  y  $N_a$  = número de moles de A a la entrada y salida del reactor.

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de deshidratación de alcoholes en una planta de microreacción, utilizando un microreactor tubular de flujo continuo operado a presión atmosférica en régimen cinético diferencial continuo. Las condiciones de la evaluación de 2-propanol se encuentran reportadas en las tabla 3.



Tabla 3. Condiciones para la reacción de deshidratación de 2-Propanol.

Flujo de He	40 ml./min.
Presión del 2-Propanol	32-100 mm Hg
Peso del catalizador	0.05g
Activación	350°C, 1 h, flujo de He
Temperatura de reacción	150 y 200°C con incremento de 15°C
Tiempo de reacción	45 min, por temp, en intervalo de 15°C
Cromatógrafo	Varian Star 3600 CX
Tipo de detector	FID
Columna	Capilar de Megaboro GSQ

### Oxidación Fotocatalítica de 2,4-Dinitoanilina.

La fotoactivada para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  fue realizado en un reactor del tipo bach (Figura 17a) en agitación constante. Tomando en cuenta un volumen de 500 mililitros de solución de concentración 30 ppm de 2,4-DNA y 2 ml de peroxido de hidrogeno al 30% en peso. La adición del catalizador se realizo en forma de polvo manteniéndose 10 minutos en agitación antes de iniciar el proceso de irradiación, se ajusta el pH a 7 con hidróxido de amonio. La irradiación se llevo acabo con una lampara de 250 nm y una intensidad de  $1500 \mu\text{watts}/\text{cm}^2$  de marca SOLVA. El monitoreo se hace tomando una muestra de 6 ml al inicio y después periódicamente cada 10 minutos, durante un tiempo aproximado de 3 horas: El monitero de la degradación de la 2.4-DNA se realiza siguiendo la banda del máximo de absorbancia situado a 346 nm correspondiente a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la molécula 2,4-DNA y siguiendo la reacción de la ley de Beer se ajustan los resultados para ver el cambio de la concentración de 2,4-DNA en función del tiempo. Teniendo las concentraciones en función del tiempo y considerando que es una cinética de primer orden se determina la velocidad y el tiempo de vida media de la degradación de 2,4-DNA. La ecuación utilizada fue la siguiente:

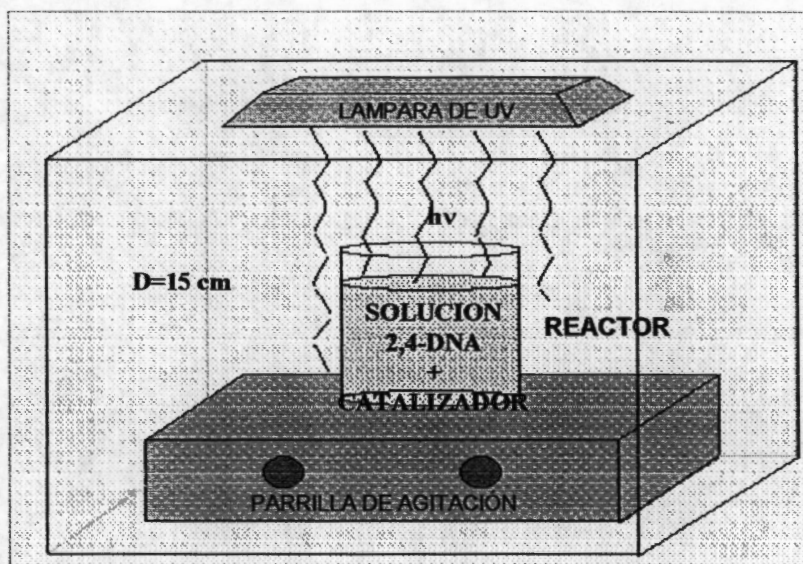
$$k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right)$$

Donde  $a$  es la concentración inicial y  $a-x$  es la concentración a un tiempo  $t$ ,  $k$  es la constante de velocidad y  $t$  el tiempo; los datos son tomados de la grafica.

Para calcular el tiempo de vida media o sea el tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la concentración inicial. Se empleo la siguiente ecuación en la cual entre la vida media  $\tau$  y la constante de velocidad  $k$  existe una relación sencilla, para reacción de primer orden:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{a}{0.5a} \right) = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

La vida media es pues, inversamente proporcional a la constante de velocidad; indicando que la vida media es independiente de la concentración inicial  $a$ .



$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $\text{pH} = 7$  ,  $P = \text{atmosférica}$

Figura 17a. Sistema utilizado para la fotodegradación Catalítica de la 2,4-Dinitroanilina.

# **Resultados y discusión**

## Resultados y Discusión.

Los valores de las áreas superficiales y del diámetro promedio de poro de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en sus diferentes composiciones y calcinados a 400, 600 y 800 °C, se muestran en tabla 4.

Tabla 4.- Áreas específicas y tamaño promedio de poro de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Sólido	Temperatura °C	Área Superficial $\text{m}^2/\text{g}$	Diam. Prom. Poro Å
$\text{TiO}_2(100)$	400	110	71
$\text{TiO}_2(100)$	600	27	188
$\text{TiO}_2(100)$	800	13	162
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(90-10)$	400	153	52
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(90-10)$	600	82	113
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(90-10)$	800	28	289
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$	400	244	23
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$	600	41	88
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$	800	8.6	359
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$	400	128	44
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$	600	23	131
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$	800	25	127
$\text{ZrO}_2(100)$	400	157	60
$\text{ZrO}_2(100)$	600	41	130

La síntesis de óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel, favorece la obtención de sólidos con mejores propiedades texturales con respecto a los óxidos puros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Cuando los sólidos son tratados térmicamente a  $400^\circ\text{C}$ , se obtiene un valor máximo de área superficial de  $244 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50), mientras que  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  tienen áreas de 110 y  $157 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

Conforme incrementa la temperatura de calcinación en los diferentes sólidos, las propiedades texturales se ven afectadas, disminuyendo el área superficial y el tamaño de los poros, esto se puede deber a la cristalización de los sólidos en sus diferentes fases. La transformación de un sólido amorfo en una fase cristalina ocasiona la pérdida de área superficial afectando también el tamaño del poro.

Mientras que en la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (10-90) el área específica se ve disminuida hasta un 50% mostrando un área de  $77 \text{ m}^2/\text{g}$  menor que la circonia pura con área  $153 \text{ m}^2/\text{g}$ . Indicando que la adición de  $\text{TiO}_2$  en la circonia afecta sus propiedades texturales provocando una ligera sinterización del material. La mejor área fue obtenida en la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) con un área de  $244 \text{ m}^2/\text{g}$  que es casi el doble del área de  $\text{TiO}_2$  puro o bien el doble del área del  $\text{ZrO}_2$  puro.

En general el diámetro de poro se incremento con la temperatura, debido a que los sólidos son más cristalinos y esta cristalinidad provoca un incremento en el tamaño de cristalito. Aunque el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  poseen una configuración electrónica similar y ambos pertenezcan al mismo grupo, las propiedades físico-químicas son muy diferentes en cada uno de ellos.

Es importante resaltar que en el rango de concentraciones molares de Zr y Ti estudiadas, existe un mejor arreglo de las moléculas creando redes homogéneas de Ti-Zr en las cuales están más dispersos los metales.

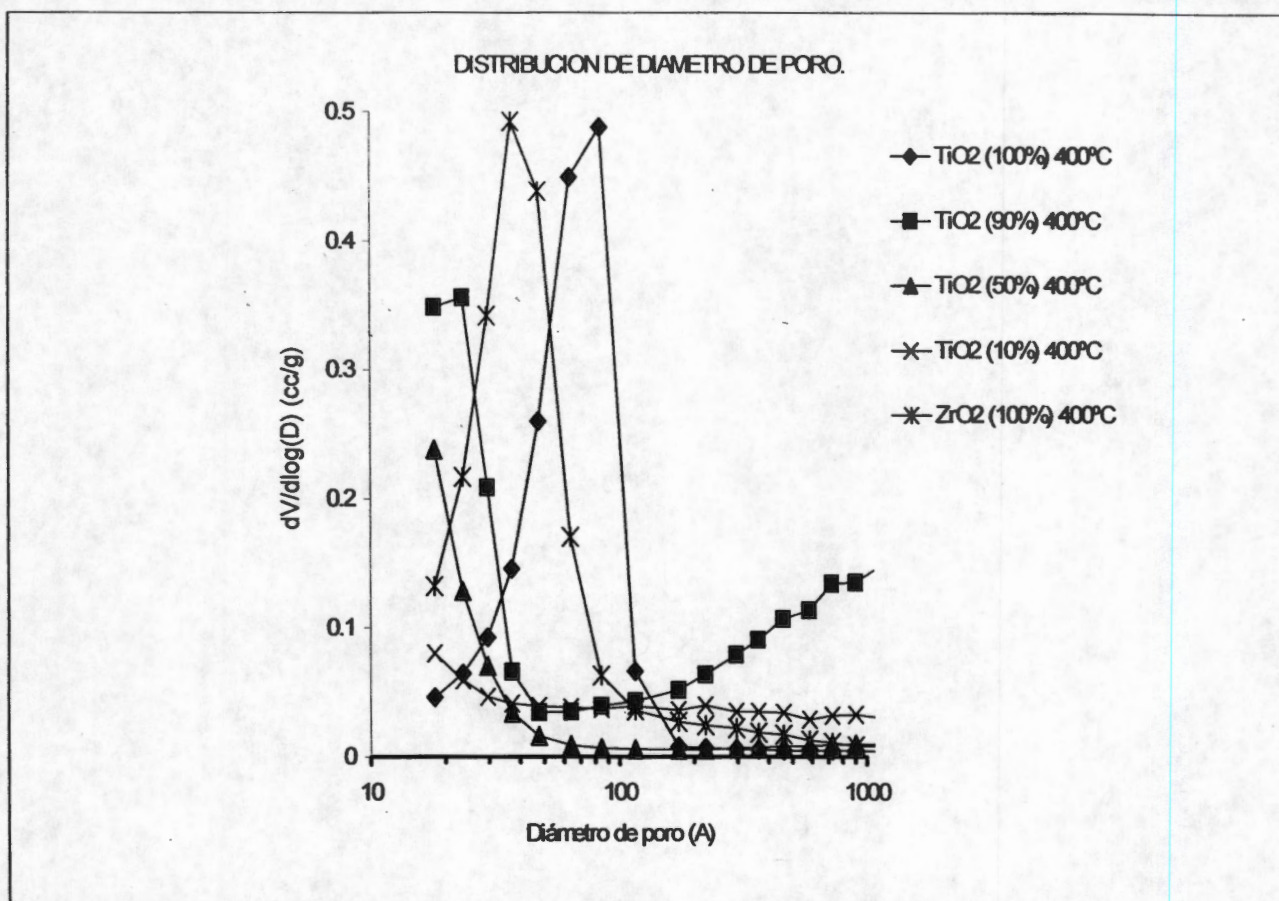


Figura 18. Distribución de poros en sólidos de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinados a 400°C.

El diámetro de poro en el TiO<sub>2</sub> es de 71 Å a 400°C y con la adición de circonia el diámetro de poro disminuye a 52 Å y la disminución continua hasta 23 Å en el sólido TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(50-50), sin embargo cuando en el sólido la mayor concentración es circonia, el diámetro de poro aumenta con respecto al sólido TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(50-50), siendo ligeramente menor que la mezcla TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10) con un diámetro de poro de 44 Å, finalmente el tamaño de poro de la circonia pura es de 60 Å menor que el tamaño de poro de la titania pura. En general las mezclas presentan meso poros, y la mezcla TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50-50) se acerca a la región de los micro poros.

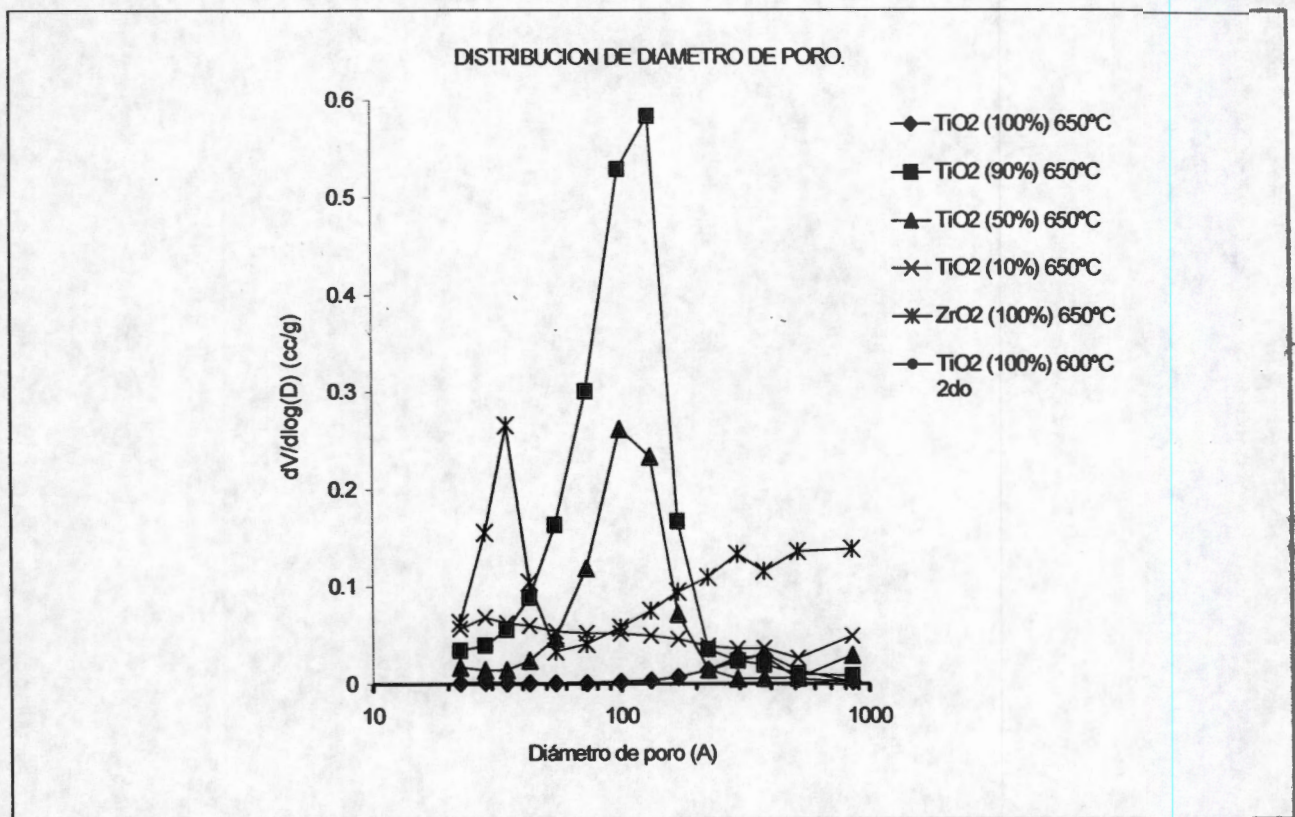


Figura 19. Distribución del tamaño de poro en sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$ .

Cuando calcinamos a  $600^\circ\text{C}$  el diámetro de poro presenta el mismo comportamiento que  $400^\circ\text{C}$ , es decir, el diámetro de poro disminuye con la adición de circonia, siendo la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) la que presenta un diámetro de poro de  $88 \text{ \AA}$  menor que todas las mezclas de ambos óxidos. A  $600^\circ\text{C}$  también se presentan sólidos meso porosos.



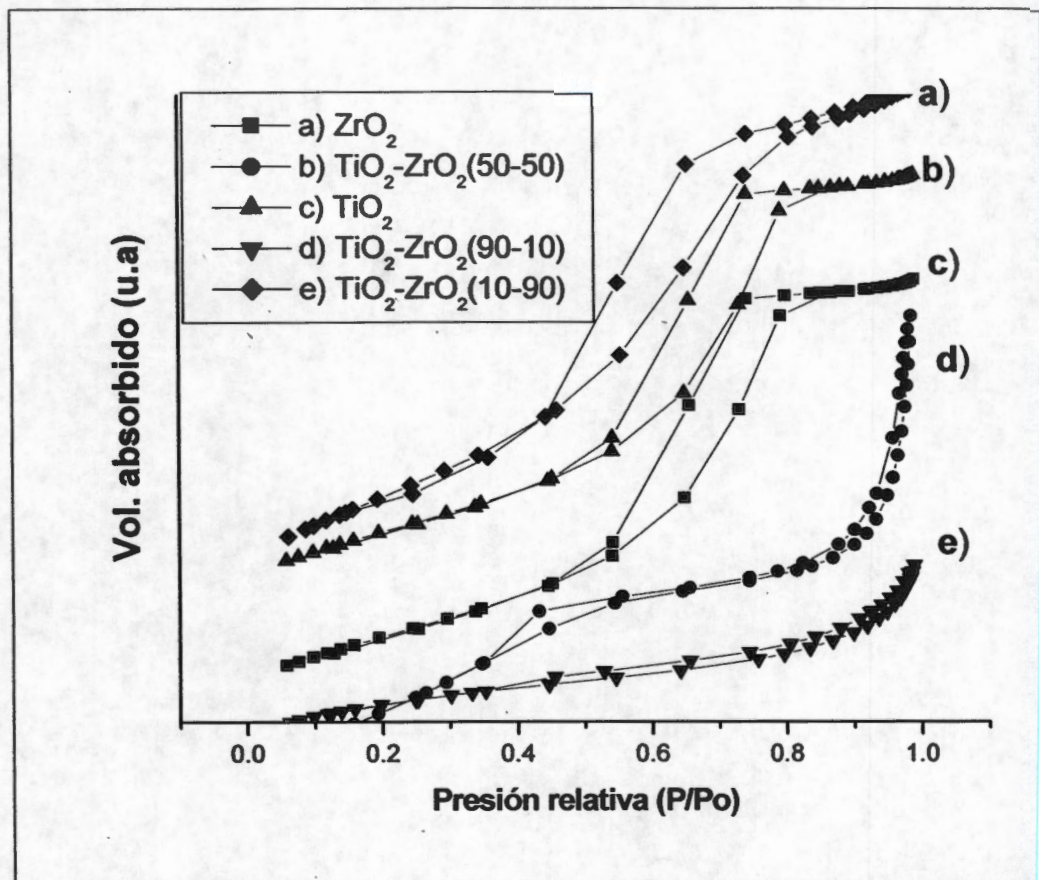


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción en sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

Las isothermas de adsorción-desorción para los sólidos  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$  presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de BDDT (Brunauer Deming y Teller) [135] y ciclos de histéresis tipo A ó H1 y los poros son cilíndricos abiertos en ambos lados de acuerdo a la clasificación de IUPAC [136]., conforme a esta asociación se trata de sólidos meso porosos, siendo confirmados en la tabla 5 con diámetros de poros que van de 23 a 71 Å

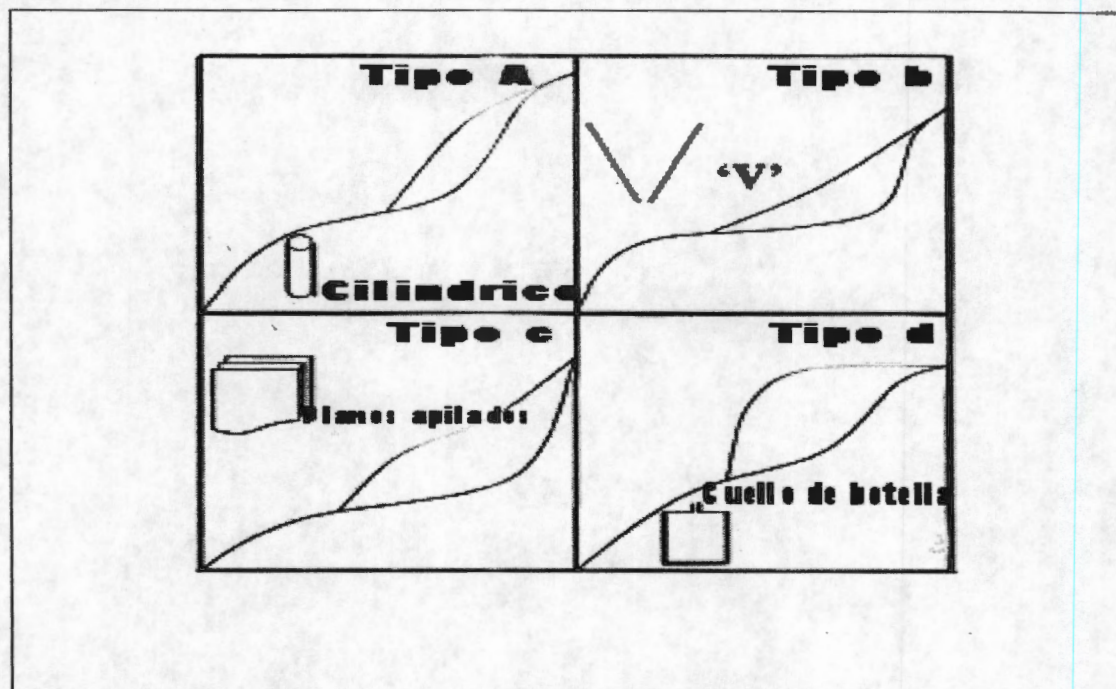


Figura 21. Forma de poro de acuerdo a la isoterma de adsorción-desorción

El sólido de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , mostrado en la figura 20 pertenece isothermas tipo II según la clasificación de la IUPAC, con una pequeña histéresis a presiones bajas y con el incremento de la presión se observa que la isoterma de adsorción-desorción presenta una pequeña histéresis. En la figura 20 también es mostrado el sólido de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90), este sólido muestra una isoterma tipo I sin histéresis, estos sólidos son meso porosos con diámetros de poro que van de 52 y  $44\text{Å}$ .

En la figura 21 se puede ver, que tipo de poro presentan de acuerdo a la histéresis. Puede verse también que los sólidos de las muestras a  $400^\circ\text{C}$  como son  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) se ajustan perfectamente a la histéresis tipo A con poros cilíndricos. Cuando la temperatura es incrementada a 600 y  $800^\circ\text{C}$  sólo la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) presenta poros cilíndricos.

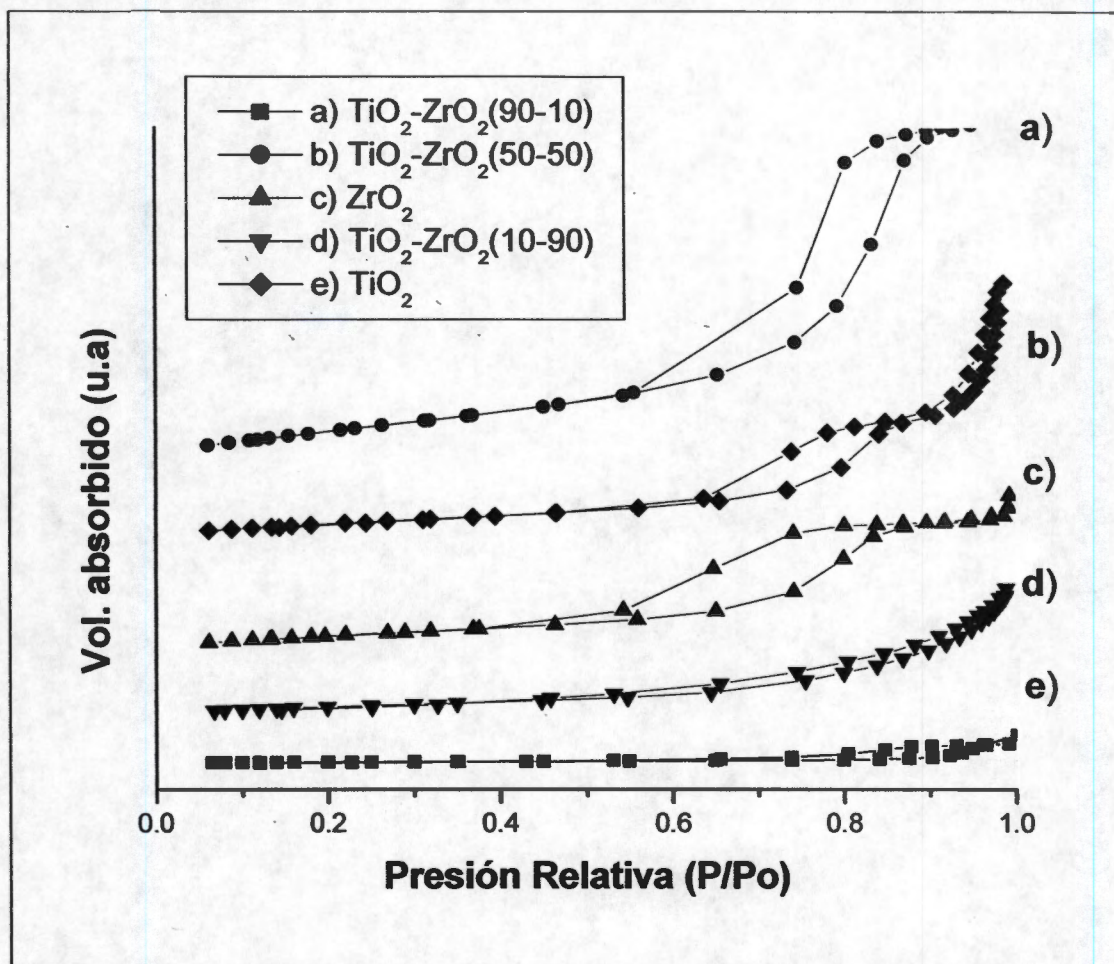


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción en sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$ .

En la figura 22 se muestran las isothermas de los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . El sólido de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) presenta una isoterma tipo IV con poros tipos A. El sólido  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) presenta una isoterma no uniforme con escalones los cuales corresponden a la adsorción de grupos de sitios diferentes pertenece a una isoterma tipo VI con poros tipo d, este sólido es meso poroso con histéresis tipo H1. En la figura 22 se muestra la  $\text{ZrO}_2$  calcinada a 600 mostrando una isoterma tipo IV con Histéresis tipo H3.

Los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$  y de  $\text{ZrO}_2(90-10)$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  presentan una isoterma no uniforme, sin embargo el tipo de histéresis es H2 donde los poros son cilíndricos pero no son uniformes, a altas presiones se observa un ligera histéresis, lo cual muestra isothermas escalonada, donde las especies son diferentes. Las isothermas mostradas en la figura 22' de los sólidos d) y e) muestran la absorción-desorción se da a altas presiones con una s de histéresis

muy estrecho, perteneciente a isothermas tipo II, con poros grandes.

Mientras que a 800°C se presentan isothermas tipo II, y tamaños de poros que van de los meso porosos a los macro poros (no se muestra figuras.).

**Espectroscopia Infrarroja.**

El espectro IR del  $\text{TiO}_2$  puro se muestra en la figura 23, en este observamos que alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda correspondiente a  $\text{H}_2\text{O}$  fisisorbida que desaparece a  $200^\circ\text{C}$ , mientras que alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha correspondiente al alargamiento vibracional de los grupos OH del agua y de los grupos hidróxilos de la muestra, los cuales desaparecen a  $300^\circ\text{C}$ . Alrededor de  $1380\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda tipo tijera asignada a vibraciones de los enlaces C-H del solvente utilizado. A  $1250\text{ cm}^{-1}$  observamos una banda asimétrica asignada también a las vibraciones C-H.

Los espectros IR del sólido compuesto por  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10%) tratado a diferentes temperaturas se muestran en la figura 24. Los espectros son muy semejantes a los obtenidos para el  $\text{TiO}_2$  puro, no existe evidencia de nuevas bandas debido a que el  $\text{ZrO}_2$  se encuentra en baja concentración con respecto al  $\text{TiO}_2$ . Solo son observadas las bandas vibracionales relacionadas con los grupos OH. Las vibraciones de los enlaces Ti-O y Zr-O son detectables a longitudes de onda menores de  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

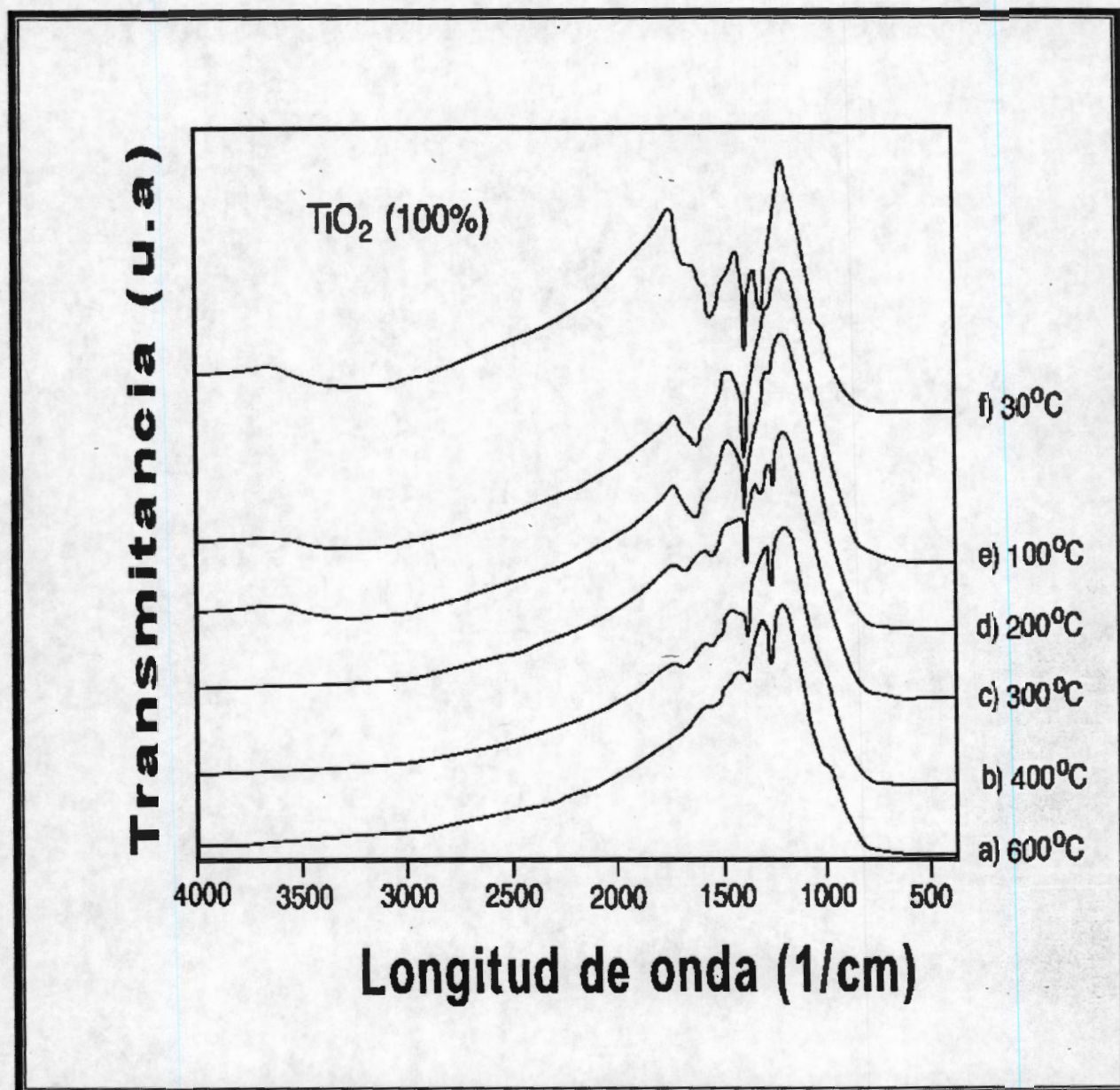


Figura 23. Espectros FTIR de TiO<sub>2</sub> calcinado a diferentes temperaturas.

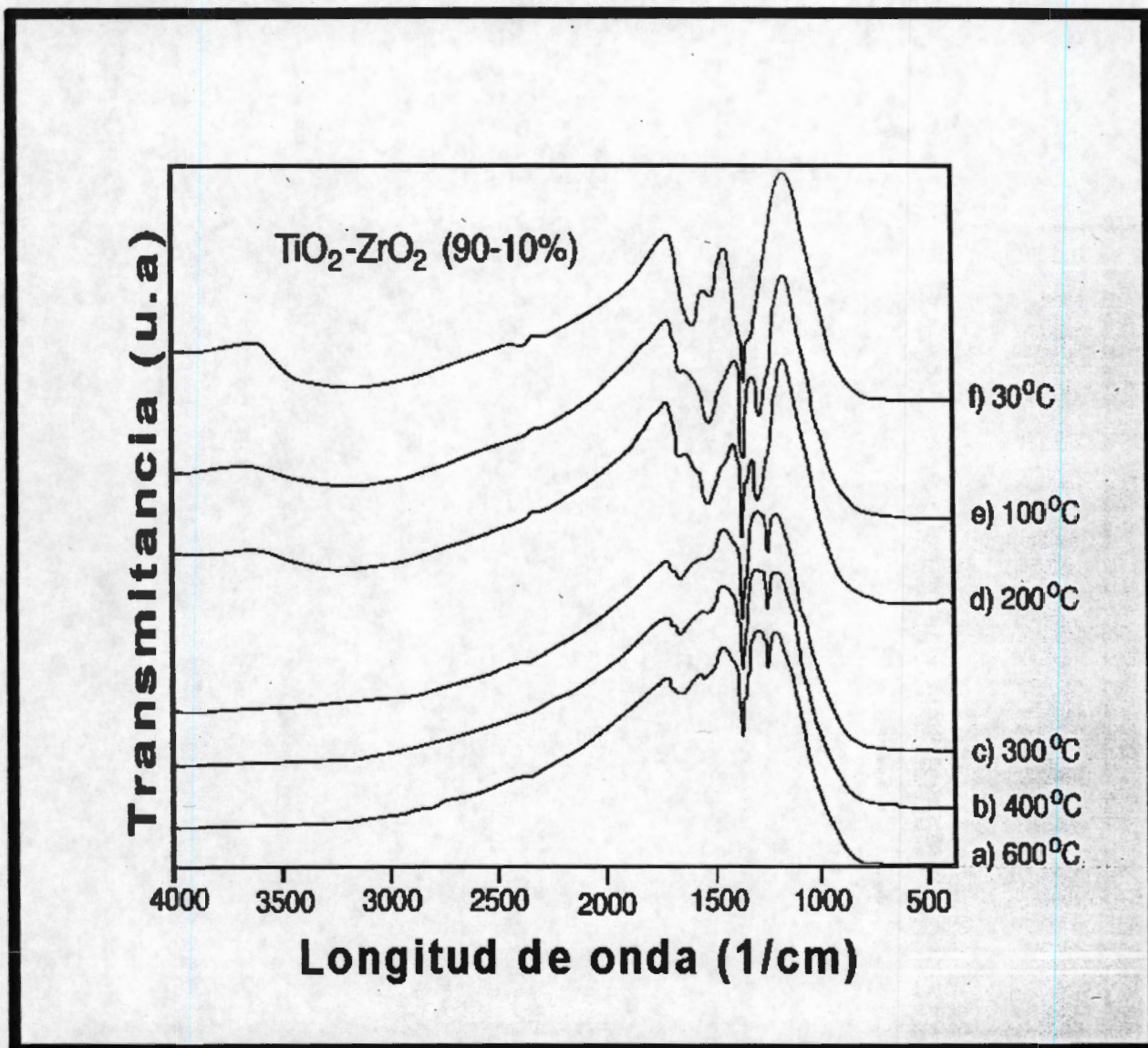
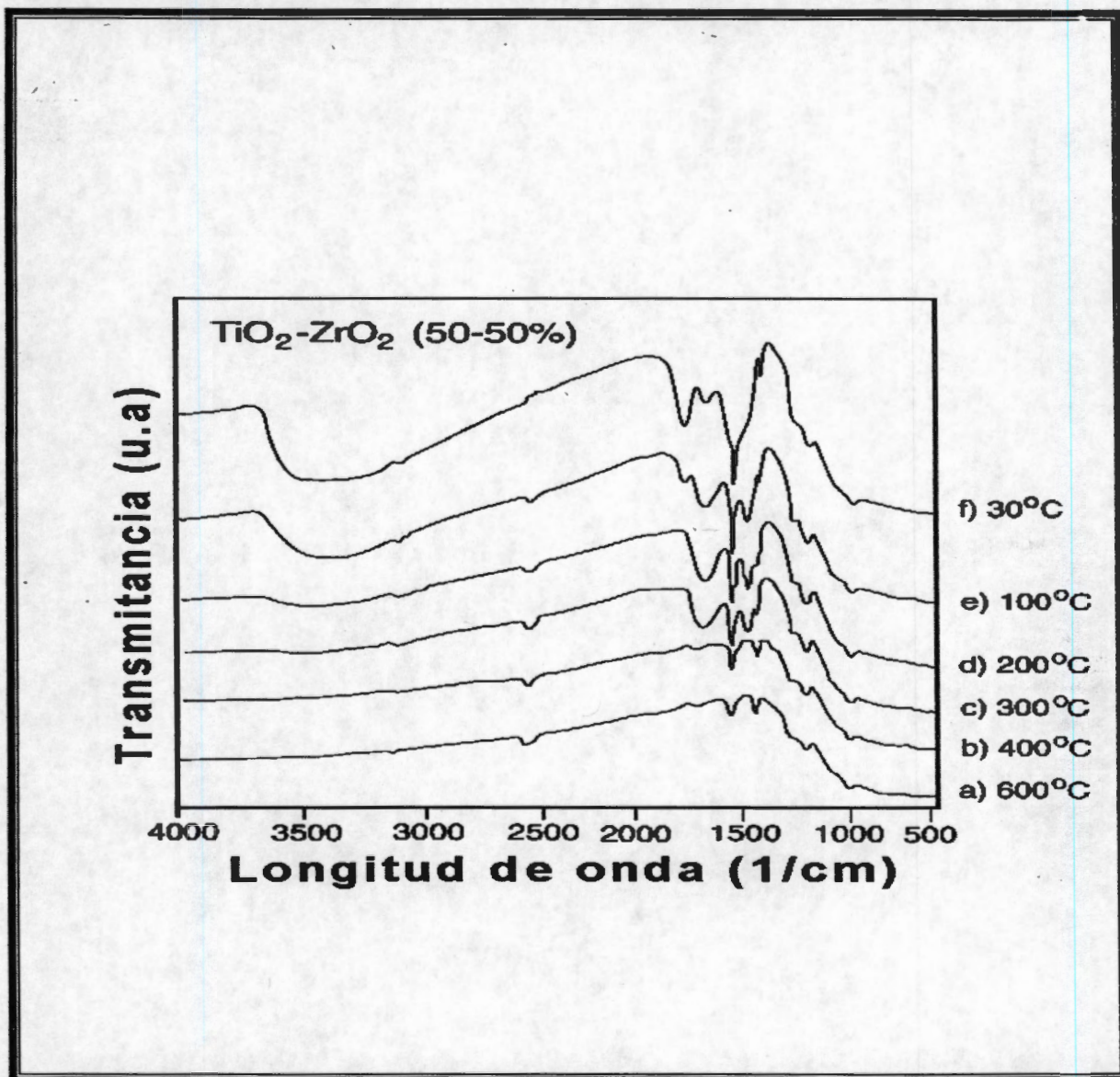


Figura 24. Espectros FTIR de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) calcinado a diferentes temperaturas.

Cuando la concentración de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  es (50-50 %) (ver figura 25) se observa un mayor grado de hidroxilación en el sólido, esta banda aparece alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . A  $1000\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha saturada asignada a una vibración tipo puente  $\text{Zr-O-Ti}$ , esta banda permanece estable en función del incremento de la temperatura.



Figurara 25 Espectros FTIR de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) calcinado a diferentes temperaturas.

Cuando la concentración de  $\text{ZrO}_2$  es del 90% con respecto al  $\text{TiO}_2$ , se observa un espectro característico del  $\text{ZrO}_2$  (figura 26<sup>a</sup>), debido a la poca concentración del  $\text{TiO}_2$ , observamos alrededor de  $1030\text{ cm}^{-1}$  una banda la cual se desdobra con el incremento de la temperatura y a los



1000  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de alargamiento de la  $\text{ZrO}_2$  y las vibraciones de enlace del Ti O-ZrO, respectivamente. Cerca de 816  $\text{cm}^{-1}$  se muestra una banda del enlace Zr-O.

En la figura 26b, se muestra el espectro IR del  $\text{ZrO}_2$  puro, el cual es similar el espectro del sólido con un 90% de  $\text{ZrO}_2$ , con excepción de la banda asignada a la banda vibracional del enlace Ti-O-Zr no se detecta (ver figura 26b).

En toda las mezclas se muestra una banda a 2358  $\text{cm}^{-1}$  asignado al  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre las especies  $\text{TiO}_2^{+3}$ , esta señal en algunos casos disminuye con el incremento de la temperatura, sin embargo, en la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) esta señal presenta un aumento en intensidad conforme se incrementa la temperatura (ver figura 27). Esto se observo cuando se trato la muestra en vacío y se incremento la temperatura, a estas condiciones y a 800°C esta señal es observada, lo cual demuestra un enlace químico fuerte entre el  $\text{CO}_2$  del ambiente y el  $\text{TiO}_2$ . La presencia de esta especie en la superficie de los sólidos le da un carácter básico a todas las mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Posteriormente se demostrara el carácter básico de los sólidos al adsorber  $\text{CO}_2$  y determinando las especies formadas mediante espectroscopia infrarroja.

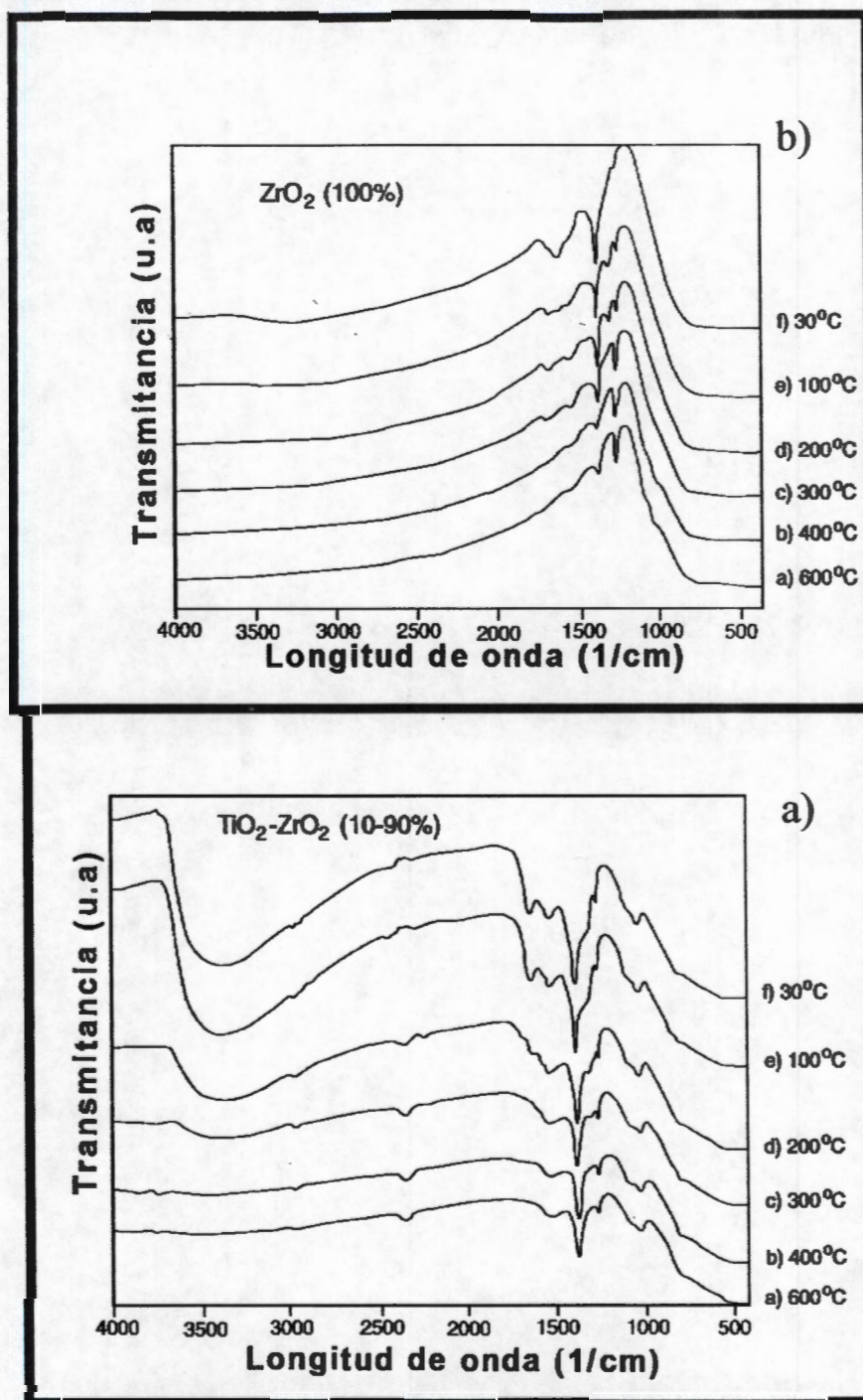


Figura 26. Espectros de FTIR de a) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10) y b) ZrO<sub>2</sub> calcinados a diferentes temperaturas.

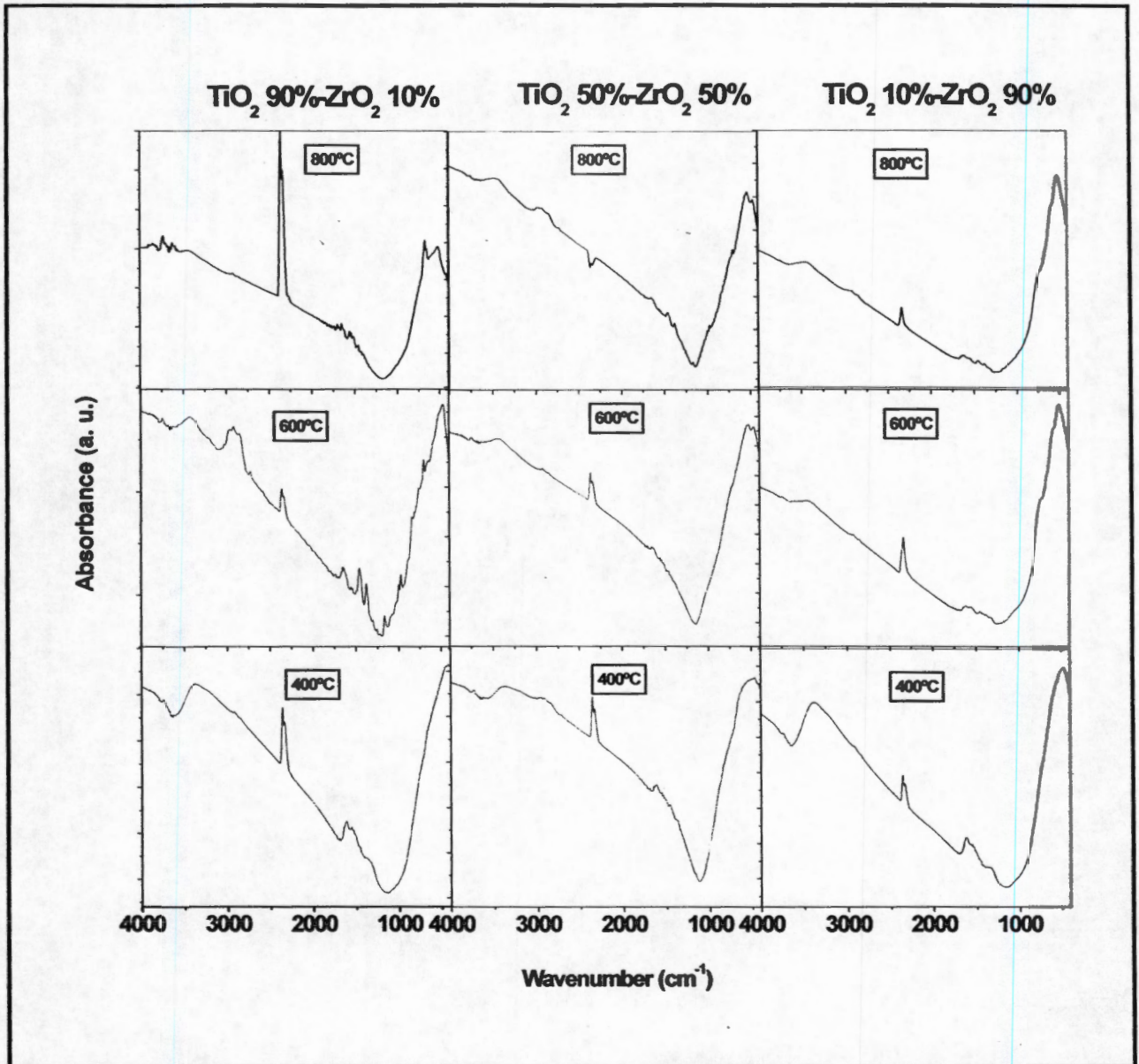


Figura 27. Espectros de FTIR del sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  calcinada 400, 600 y 800°C.

**Análisis Térmico (ATD y ATG)**

Los resultados de los análisis termogravimétricos y termodiferencial de los sólidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  puros se muestran en la figura 28. Los estudios termogravimétricos de la pérdida de peso y de las transformaciones que ocurren debidas al incremento de temperatura del  $\text{TiO}_2$ , son mostradas en la figura 28a. Se observan tres eventos importantes, el primero es un pico endotérmico (I) muy ancho entre 142 y 153°C debido a la desorción intersticial de agua y del solvente ocluidos dentro del gel, observándose una pérdida de peso de aproximadamente el 8%. Entre 240 y 280°C aparece un pico pequeño (II) endotérmico, el cual se puede deber a: (1) desorción de residuos orgánicos del precursor (grupos butóxi principalmente) remanentes en el sólido, y (2) la deshidroxilación parcial del  $\text{TiO}_2$ . Un pico pequeño exotérmico (III) aproximadamente a los 400°C, ocasionado por la cristalización del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa [137]. A 450°C se observa una curva larga convexa con un incremento lineal hasta 1000°C, que indica la baja transformación de la fase anatasa a la fase rutilo en el  $\text{TiO}_2$ .

En el caso del  $\text{ZrO}_2$  (ver figura 28b) se observa un pico endotérmico (I) aproximadamente a 100°C debido a la salida del agua y del solvente utilizado en la síntesis. También se observan 2 picos exotérmicos (II y III) bien definidos a 380 y a 580°C, respectivamente. Estos eventos nos indican la cristalización del  $\text{ZrO}_2$  en las fases tetragonal y monoclinica [138].

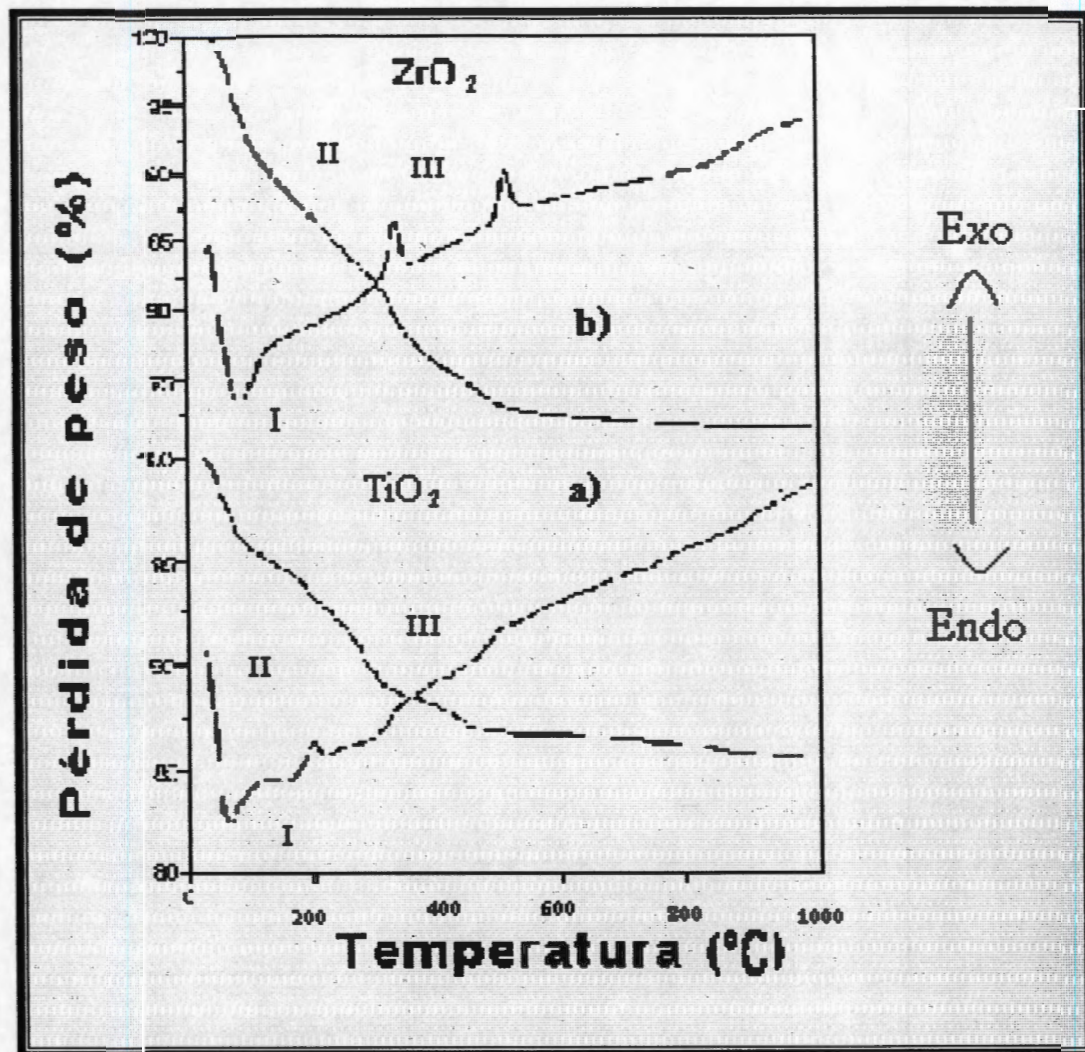


Figura 28. Termogramas ATD y ATG de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  puros.

Cuando se incorpora el 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10)) (figura 29a) se presenta una pérdida de peso del 25% a una temperatura de 80°C. Aproximadamente a los 110°C se observa un pico endotérmico (I) debido a la desorción de agua y del solvente utilizado. A 250°C se muestra un pico exotérmico (II) ocasionado por la cristalización de la titania en fase anatasa, cabe destacar que con el incremento de la temperatura no se observan picos endotérmicos y exotérmicos significativos, lo cual indica que la incorporación del  $\text{ZrO}_2$  retarda la transformación de la fase anatasa a rutilo. Sin embargo, aproximadamente a 650°C se observa un pequeño pico exotérmico debido a la transformación de la fase rutilo.

En la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) (figura 29b) se observa una pérdida de peso del 35% y nuevamente se observa tres eventos, el primero es un pico endotérmico (I) aproximadamente a  $110^\circ\text{C}$ , ocasionado por la salida de agua y solvente. De  $250$  a  $290^\circ\text{C}$  se observa un pico endotérmico (II) ocasionado por a la salida de residuos orgánicos del precursor, grupos alcoxi y la deshidroxilación de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Posteriormente de  $390$  a  $1000^\circ\text{C}$  se observa un pequeño pico exotérmico (III) continuando con un incremento lineal, debido a la baja transformación del  $\text{ZrTiO}_4$ .

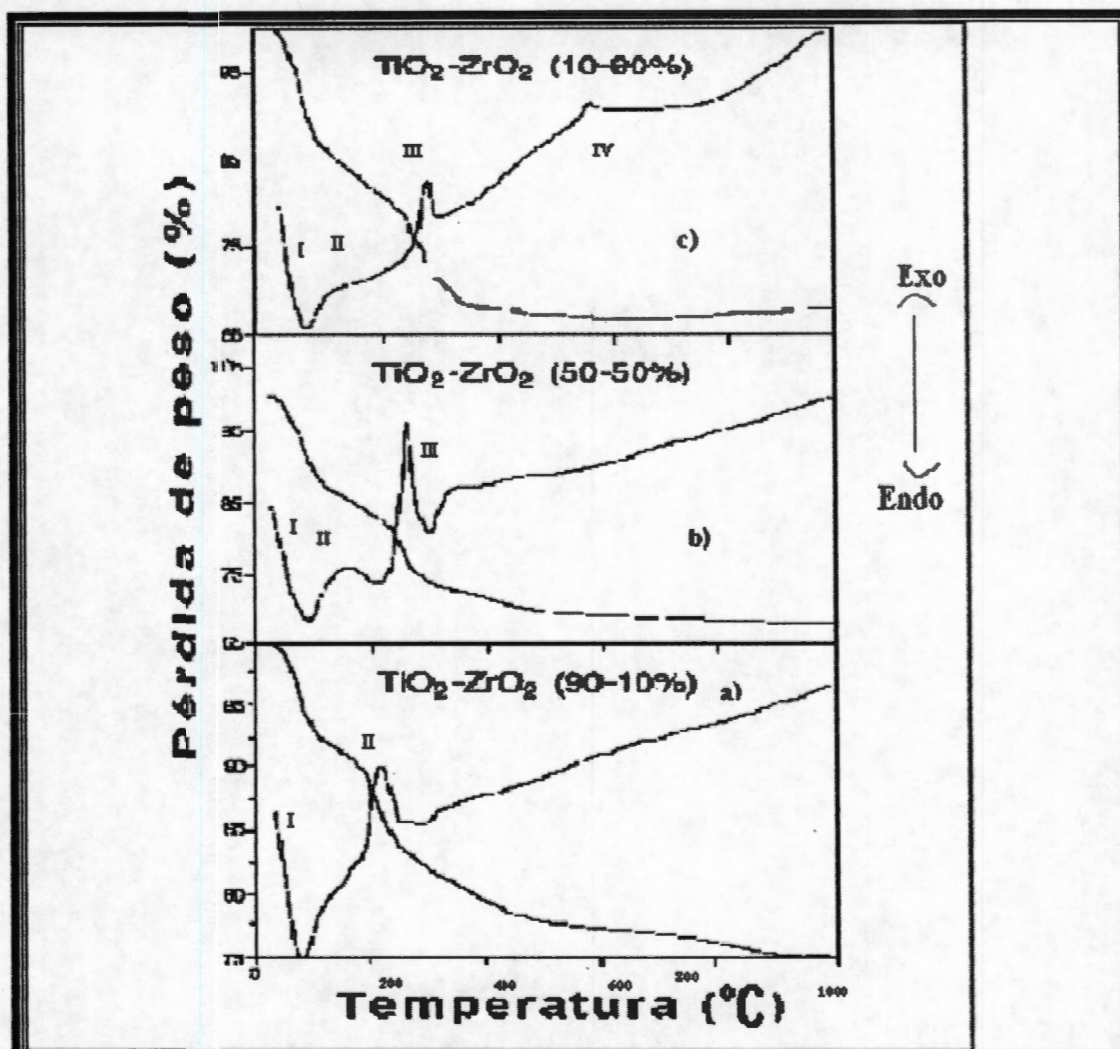


Figura 29. Termogramas ATD y ATG de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90),  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10).

Nuevamente cuando en el sólido de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  10-90) figura 29 c, se observa el mismo pico endotérmico (I) que se mostró para el caso de la circonia pura a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  del agua y del solvente ocluidos en el gel. Un segundo pico (II) aproximadamente a  $210^\circ\text{C}$  por la salida de residuos orgánicos. Posteriormente, observamos un pico exotérmico (III) debido a la transformación de la fase tetragonal aproximadamente a  $400^\circ\text{C}$ , y por ultimo un pico exotérmico IV a  $630^\circ\text{C}$  ocasionado por la transformación de la fase tetragonal a monoclinica.

**Difracción de Rayos-X.**

En la tabla 5 se muestra que el  $\text{TiO}_2$  puro es amorfo desde material fresco hasta una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . La fase anatasa, T(A), se observó al tratar térmicamente el sólido a  $400^\circ\text{C}$ , y con el incremento gradual a mayores temperaturas la fase rutilo, T(R) es detectada. Esta transformación se completa a la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  y concuerda con lo reportado [139].

Cuando al  $\text{TiO}_2$  se le agregó el 10 por ciento en peso de circonia ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) se observa por R-X la fase anatasa T(A), por consiguiente la  $\text{ZrO}_2$  se mantiene amorfa por encima de un rango de temperatura de los  $600^\circ\text{C}$ , y después de un período largo de tratamiento térmico gradual de cinco días, es observado una pequeña cantidad de la fase cristalina de  $\text{ZrTiO}_4$  (ZT), posteriormente se observan los cambios progresivos de la fase anatasa a la fase rutilo alrededor de los  $700^\circ\text{C}$ .

Cuando la circonia contiene, entre  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90), se observan tres regiones una área amorfa ancha que cristaliza con el calentamiento en un campo de la solución sólida bifásica de circonia monoclinica Z(M)ss, y  $\text{ZrTiO}_4$ , (ZTss). Para la composición media del sólido  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) sólo ZTss fue encontrado [140].

El  $\text{ZrTiO}_4$ , es térmicamente estable incluso por arriba de los  $1000^\circ\text{C}$ , por un período de 220 h (10 días) [141]. Finalmente el óxido de  $\text{ZrO}_2$  mostró una circonia polimorfa, casi pura monoclinica Z(M), junto con los rastros de fase tetragonal Z(T) a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , y la transformación total de la fase a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .



Tabla 5. Fases cristalinas del sistema  $TiO_2-ZrO_2$ .

% en peso	100Zr		90Zr- 10Ti			50Zr- 50Ti	10Zr- 90Ti		100Ti				
T °C													
Fresh	Zona amorfa					T(A) + amorfa			T(A)				
100													
200													
300													
400	Z(M)												
500													
600	+ Z(T)	Z(M)ss + ZTss					ZT ss			T(A) + T®			
700													
800	Z(M)ss + ZTss					T®ss + A + ZTss							
900													
1000	Z(M)						ZTs + R*			Rss + ZTss*		T®	

Zm= circonia monoclinica Z(T)= circonia tetragonal ZT=  $ZrTiO_4$ , TA: Titania amorfa, R= Rutilo, A= Anatasa, ss= solución solida, \*= trazas

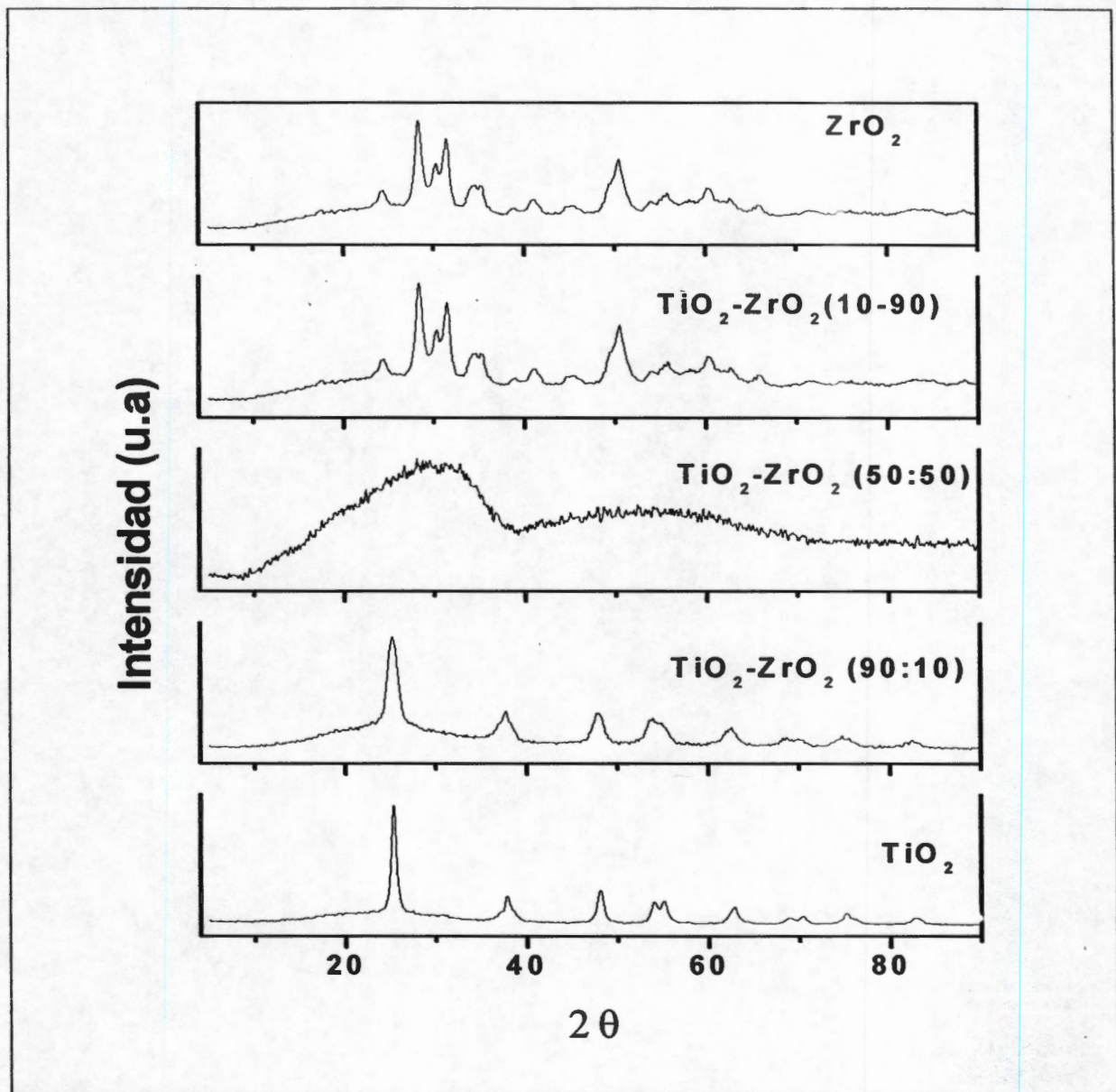


Figura 30. Espectros de difracción de las diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  a baja temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ).

En la figura 30 se muestran los difractos de los diferentes sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  a baja temperatura, como puede verse el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) a  $400^\circ\text{C}$  ambos presenta la fase cristalina anatasa, mientras que el sólido  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (50-50) es totalmente amorfo, no se muestran trazas de anatasa-rutilo ni tetragonal-monoclínica. Para la circonia y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90) se muestra una mezcla de tetragonal-monoclínica.

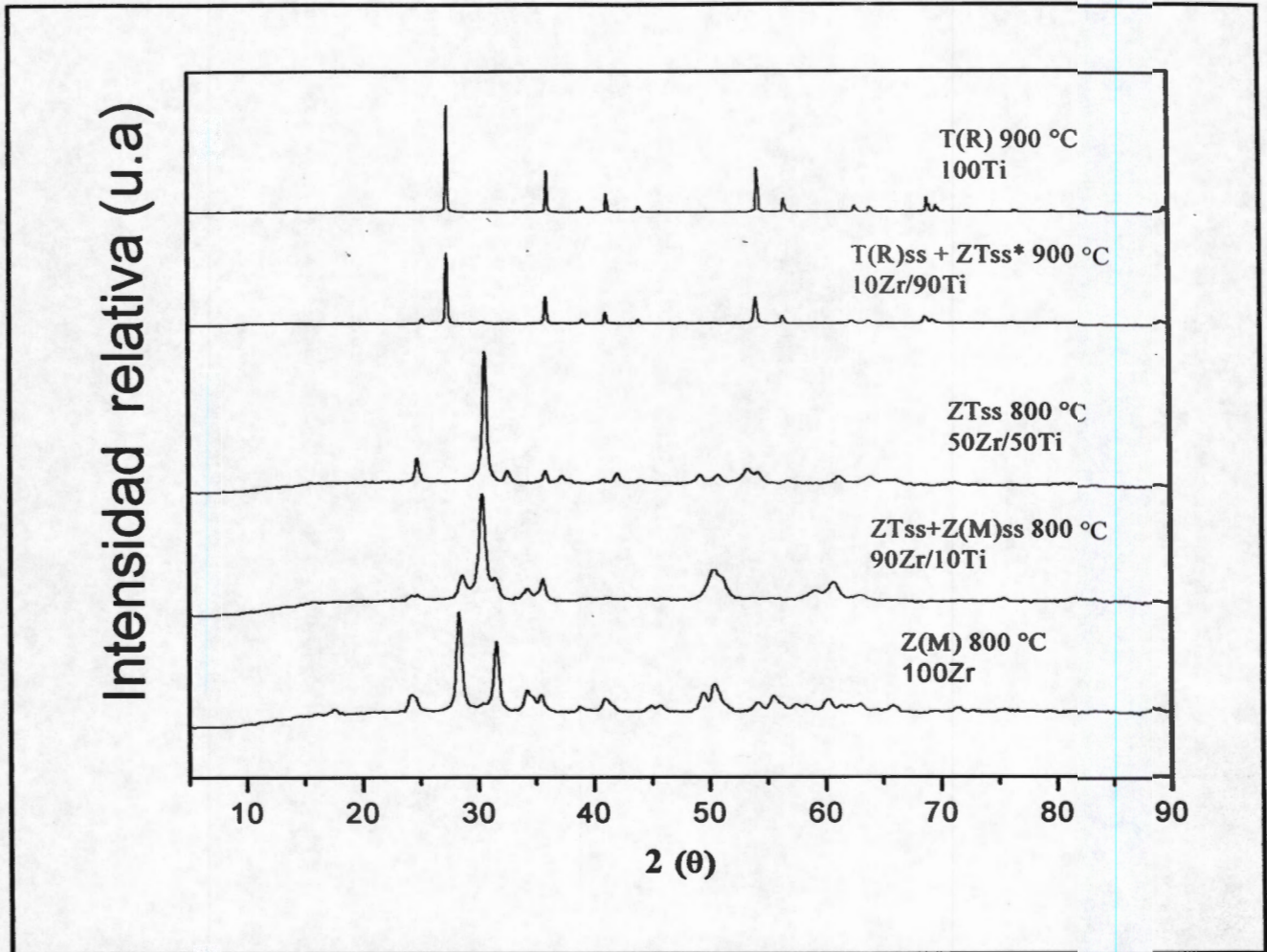


Figura 31. Difracción de R-X de las diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  a altas temperaturas.

A  $800^\circ\text{C}$  como se muestra en la figura 31, se presentan los espectros de R-X de los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , en el caso de la circonia observa fase monoclinica a esa temperatura, cuando contiene 90% de circonia, presenta una mezcla de fase tetragonal-monoclinica y en la relación 50-50% de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se muestra únicamente la fase  $\text{ZrTiO}_4$ . En el sólido  $\text{TiO}_2$  sólo la fase rutilo es observada y en el sólido con 90% de  $\text{TiO}_2$  se presenta la fase rutilo y trazas de  $\text{ZrTiO}_4$ .

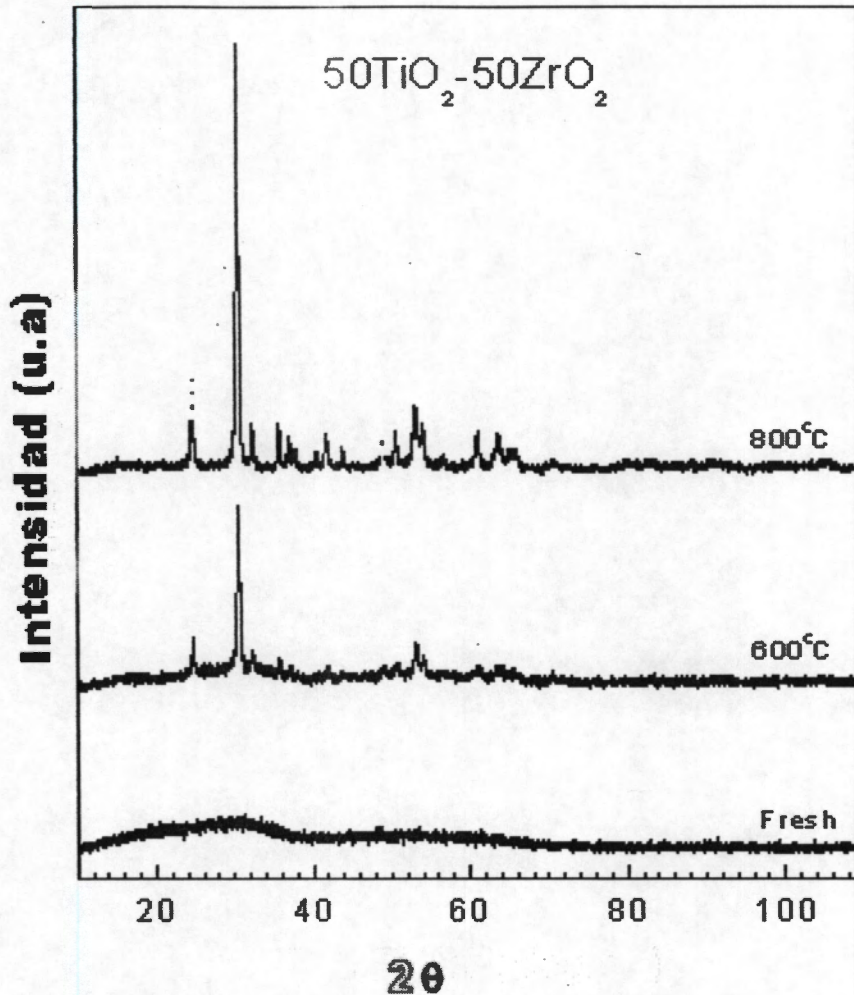


Figura 32. Difractograma de R-X de la muestra TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50-50)

La muestra TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50-50) sólo la fase de ZrTiO<sub>4</sub> se observó. Esta fase también es el único compuesto intermedio formado para este sistema a alta temperatura (143-145). Este sólido representa en la figura 32 y muestra los cambios de cristalización con la temperatura de calcinación. A baja temperatura se muestra únicamente fase amorfa, la cual se estabilizó por los hidróxilos de muestra [146], y por el desorden de la titania y circonia octaédrica que son los precursores de la fase cristalina ZrTiO<sub>4</sub> (147-148). A una temperatura de 600°C se muestra un pico ocasionado a la cristalización del ZrTiO<sub>4</sub>.

La circonia se dispersa en la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , estabilizando dicha fase, cuando se comparan los modelos de difracción con las muestras que contienen 10 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ , ninguna fase esta asociada a la circonia, sólo se identifica la fase anatasa y rutilo. Esto significa que el 10 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  se disolvió en estas dos fases poliformas de la titania (149-154).

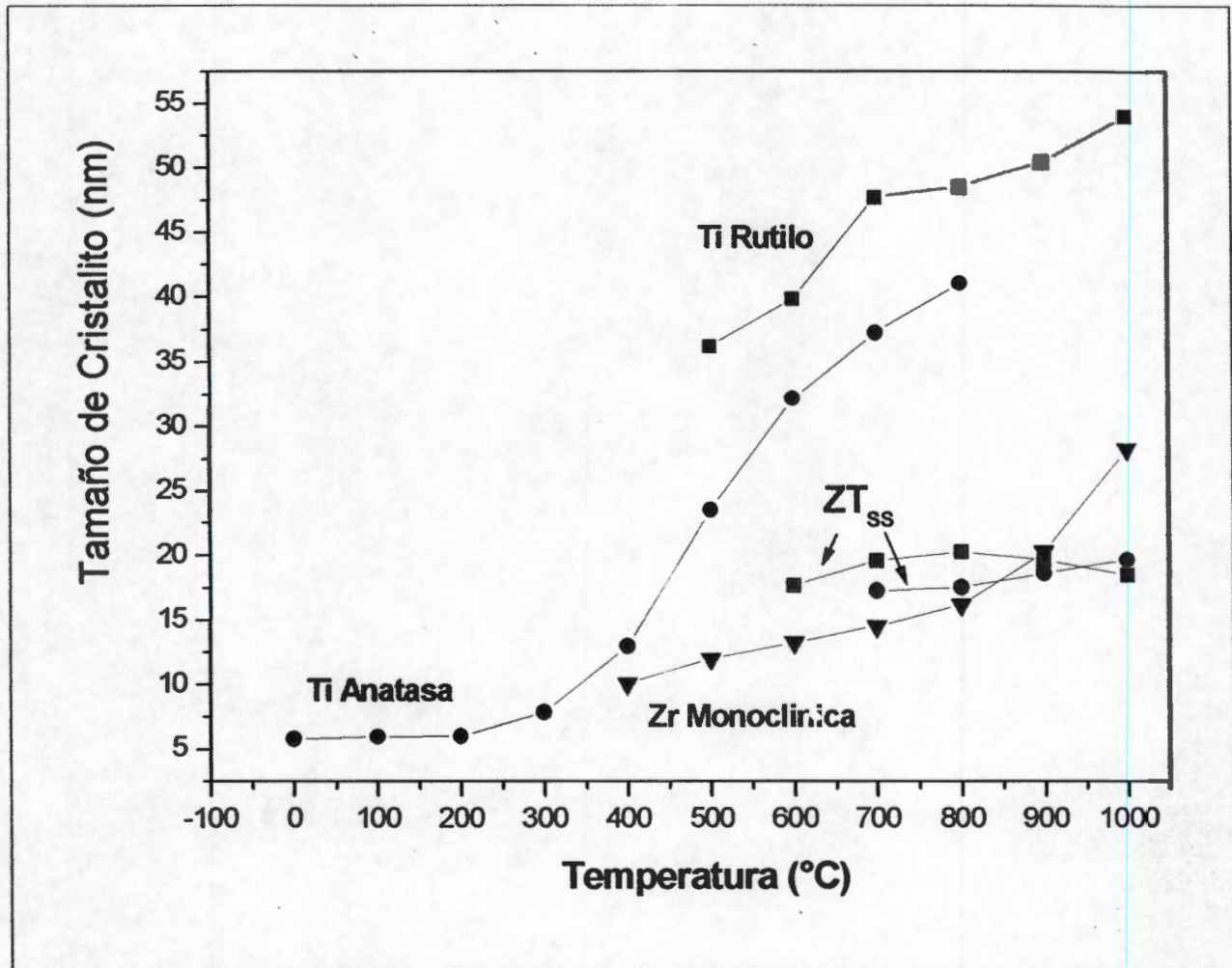


Figura 33. Espectros de difracción de las diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  a altas temperaturas.

El tamaño de cristalito (figura 33) fue determinado para el  $\text{TiO}_2$ , la  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrTiO}_4$ . En general, un aumento en los cristalitas se origina con el incremento de temperatura y van desde anatasa > rutilo para el  $\text{TiO}_2$ . Estos valores variaron de 5-43 nm (100-800°C), 10-30 nm (400-900°C) y 35-50 nm (500-1000°C), respectivamente. Sin embargo, en la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) o sea ZTss, el tamaño de cristalito disminuye y mantiene casi constante entre 8-20 nm (de

600 a 1000°C). También una pequeña cantidad de  $ZrO_2$  en  $TiO_2$  que gelifica muestra un retraso en la proporción de crecimiento del tamaño del cristalito, por consiguiente existe cierta resistencia a la cristalización de fase de anatasa, debido a que el tamaño del cristalito estaba debajo de 15 nm, a una temperatura de 800°C [155]. En el caso de la circonia se observa que el tamaño de cristalito crece en función del incremento de temperatura en su fase monoclinica.

En los sólidos de circonia y con 10 porciento en peso de  $TiO_2$  son amorfos después de la síntesis, es decir secados a 70°C durante 4 Horas. El gran número de agua y grupos hidroxilos dan lugar a una condensación rápida y evita la cristalización [156]. Una vez que la muestra es calcinada a 400°C el agua sale de la muestra y entonces las condiciones para generar la cristalización mejora. En la  $ZrO_2$  pura cristalizó el 80% en peso de fase del tetragonal y el 20% en peso la fase monoclinica (tabla 6). En la muestra con 10 % en peso de titania a esta temperatura sólo 19(2) % en peso cristalizó, lo que indica que la interacción entre el  $TiO_2$  y precursores de la circonia impide la cristalización. Cuando la muestra se calcino a 600°C, se favorece la difusión del  $TiO_2$  y precursores de la circonia para construir las fases cristalinas. Los cristalitos clasifican según tamaño, en la fase tetragonal a los 400°C presento un tamaño de cristalito de 15-18 nm, mientras que el tamaño de cristalito para la circonia pura fue del mismo orden (13-22 nm). Este resultado indica que la titania inhibe el crecimiento del cristalito, este comportamiento también es válido para la circonia monoclinica. Este resultado contrasta con el efecto observado de circonia en la cristalización polimórfica de  $TiO_2$ , como se detalló anteriormente.

El  $TiO_2$  se disolvió en la fase tetragonal de circonia dándole estabilidad hasta los 800°C. La incorporación de átomos de titanio dentro de la circonia tetragonal fue evidente ya que los átomos del titanio que sustituyen circonio en la estructura cristalina tienen un radio atómico menor [157].

Tabla 6. Concentración de las fases en porcentaje en peso en el sistema de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  a diferentes temperaturas de calcinación

Muestra	Temperatura (°C)	Amorfo	$\text{TiO}_2$			$\text{ZrTiO}_4$	$\text{ZrO}_2$	
			Anatasa	Broquita	Rutilo		Tetragonal	Monoclínica
$\text{TiO}_2$ (100)	70	---	94(13)	6(4)	---	---	---	---
	400	---	92(6)	8(5)	---	---	---	---
	600	---	68(2)	---	32(1)	---	---	---
	800	---	---	---	100.0	---	---	---
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90-10)	70	---	100.0	---	---	---	---	---
	400	---	100.0	---	---	---	---	---
	600	---	99(7)	---	1.0(1)	---	---	---
	800	---	76(3)	---	24.2	---	---	---
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (50-50)	70	100.0	---	---	---	---	---	---
	400	100.0	---	---	---	---	---	---
	600	68(2)	---	---	---	32(4)	---	---
	800	---	---	---	---	100.0	---	---
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (10-90)	70	100.0	---	---	---	---	---	---
	400	81(1)	---	---	---	---	19(2)	---
	600	---	---	---	---	---	83(9)	17(1)
	800	---	---	---	---	---	43(3)	57(8)
$\text{ZrO}_2$ (100)	70	100.0	---	---	---	---	---	---
	400	---	---	---	---	---	80(11)	20(5)
	600	---	---	---	---	---	48(5)	52(9)
	800	---	---	---	---	---	34(1)	66(8)

Tabla 7. Tamaño de cristalito en nm de las diferentes fases cristalinas del sistema de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Amorfo	TiO <sub>2</sub>			ZrTiO <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
			Anatasa	Broquita	Rutilo		Tetragonal	Monoclínica
TiO <sub>2</sub> (100)	70	---	7.6(5)	7(2)	---	---	---	---
	400	---	13(1)	7(3)	---	---	---	---
	600	---	50(2)	---	90(6)	---	---	---
	800	---	---	---	121(3)	---	---	---
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90-10)	70	---	5.7(9)	---	---	---	---	---
	400	---	9.0(5)	---	---	---	---	---
	600	---	12.9(7)	---	49(3)	---	---	---
	800	---	24(1)	---	51(6)	---	---	---
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (50-50)	70	1.2	---	---	---	---	---	---
	400	1.2	---	---	---	---	---	---
	600	1.2	---	---	---	36(4)	---	---
	800	---	---	---	---	33(1)	---	---
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (10-90)	70	1.2	---	---	---	---	---	---
	400	1.2	---	---	---	---	15.2(3)	---
	600	---	---	---	---	---	15(1)	30(6)
	800	---	---	---	---	---	18(2)	33(2)
ZrO <sub>2</sub> (100)	70	1.2	---	---	---	---	---	---
	400	---	---	---	---	---	9.1(7)	11(2)
	600	---	---	---	---	---	13(1)	17(2)
	800	---	---	---	---	---	22(1)	28(2)



En la tabla 7 se muestra los diferentes tamaños de cristalito para los sólidos calcinados a diferentes temperaturas, como puede verse el tamaño de cristalito se incrementa con la temperatura y este incremento en el tamaño de cristalito es ocasionado por la cristalización de los sólidos. Puede verse que los sólidos amorfos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50),  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90) y  $\text{ZrO}_2$  reportado en la tabla 7 con un tamaño de cristalito de 1.2 fue calculado a partir de la realización del espectro de difracción de rayos X y del refinamiento Rietveld realizado posteriormente. Después del refinamiento la ecuación utilizada para determinar el tamaño de cristalito fue la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:  $D$  es el diámetro promedio de los cristalitos,  $K$  es el factor de corrección,  $\lambda$  es la longitud de onda en Å,  $\theta$  es la posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción, y  $\beta$  es la anchura media integral del pico de difracción.

### Espectroscopia Raman.

Por espectroscopia Raman encontramos para el  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  (figura 34<sup>a</sup>) señales a  $390, 513, 635 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a modos activos en el Raman de simetría  $\text{B}_{1g}$ ,  $\text{A}_{1g}+\text{B}_{1g}$ , y  $\text{E}_g$  del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa [158], confirmado por difracción de rayos X (tabla 7). Donde tenemos 92% de fase anatasa y el 6% corresponde a la fase cristalina Broquita. Sin embargo, por Raman no se observa la formación de esta fase, también por ATD se confirma la formación de la fase anatasa representado por el primer pico exotérmico (figura 28<sup>a</sup>). Con el incremento de temperatura ( $600^\circ\text{C}$  figura 34b) observamos picos Raman a  $267, 441$  y  $603 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al cambio de fase de anatasa a rutilo. Por difracción de rayos X a  $600^\circ\text{C}$  tenemos un 68% de fase anatasa, mientras que de fase rutilo se encontró un 32%. A  $800^\circ\text{C}$  observamos las mismas señales que a  $600^\circ\text{C}$ , correspondientes a la fase rutilo.

Cuando mezclamos al  $\text{TiO}_2$  con 10% de  $\text{ZrO}_2$  (figura 35) observamos que a  $400^\circ\text{C}$  se presenta fluorescencia. Con el incremento de temperatura observamos que el cambio de fase se ve retardado con respecto al  $\text{TiO}_2$  puro a esta misma temperatura, mostrándose únicamente los picos característicos del Raman para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (picos a  $383, 516$  y  $632 \text{ cm}^{-1}$ ). Por difracción de rayos X tenemos un 99% de fase anatasa a  $600^\circ\text{C}$  (tabla 6). Indicando que la presencia de la circonia en el  $\text{TiO}_2$  retarda la formación de la fase rutilo e incluso a  $800^\circ\text{C}$  sólo es observada la fase anatasa.

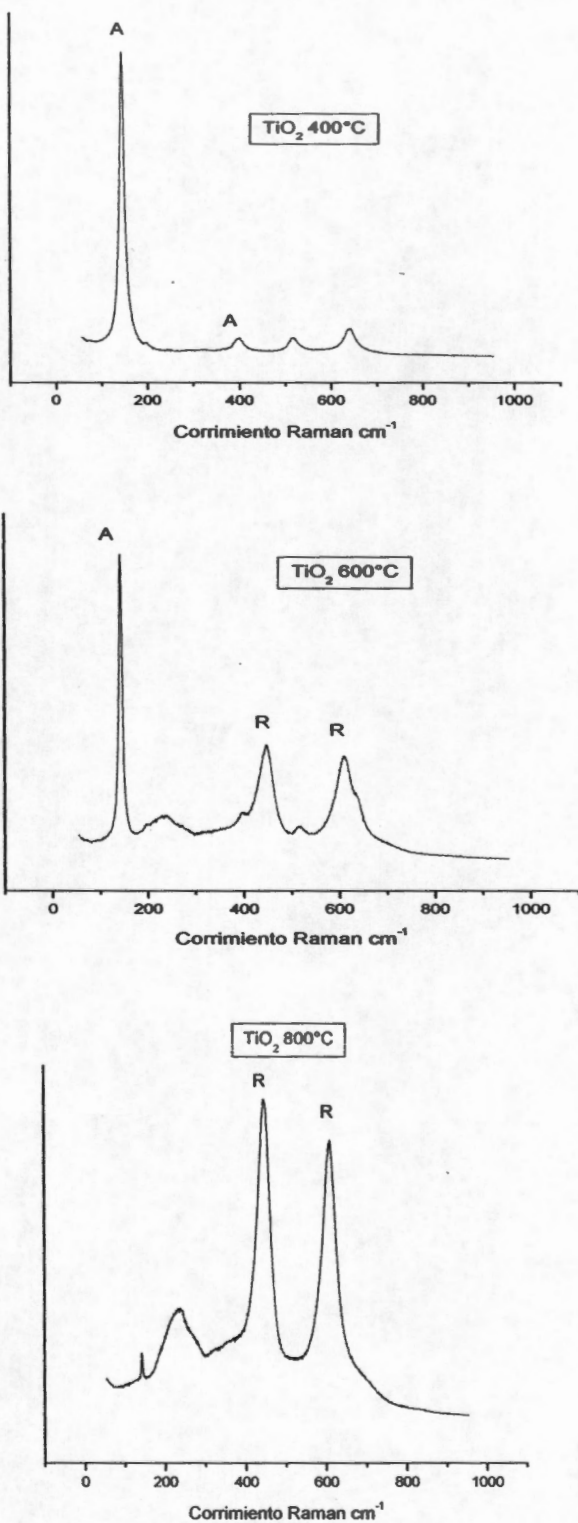


Figura 34. Espectros Raman de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a 400, 600 y 800°C respectivamente.

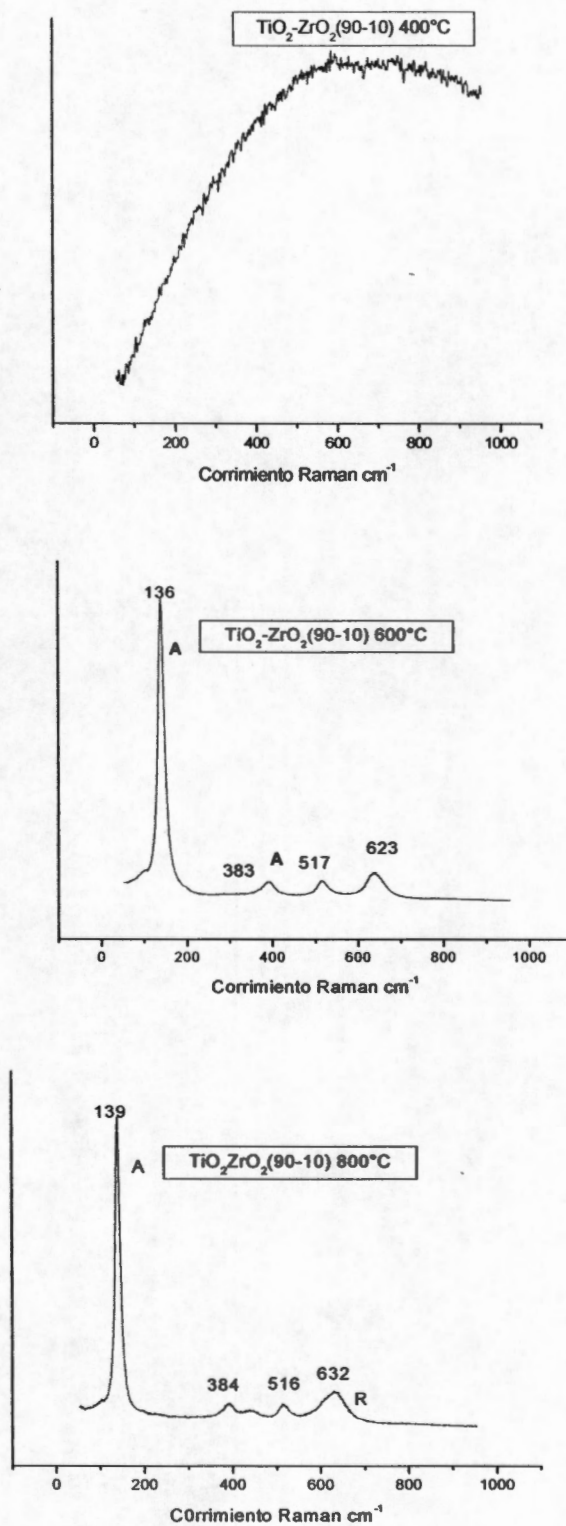


Figura 35. Espectros Raman de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) calcinadas a 400, 600 y 800°C respectivamente.

En la figura 36b se observa el espectro Raman de la mezcla  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-%50) calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , en el se observan picos a 287, 335, 325, 403, 571, 629, y  $790\text{ cm}^{-1}$  muy cercanos a los reportados en la bibliografía para la fases cristalina de  $\text{ZrTiO}_4$  [159]. El titanato de circonio lo obtenemos desde  $600^\circ\text{C}$  y por Raman se observa claramente la formación de la fase cristalina de  $\text{ZrTiO}_4$ , corroborado también por DRX (tabla 6). Se ha reportado [160], que esta fase cristalina se obtiene a una temperatura de 1200 a  $1700^\circ\text{C}$ , sin embargo en este trabajo la fase cristalina de  $\text{ZrTiO}_4$  empieza a formarse desde los  $600^\circ\text{C}$ , a esta temperatura ya se muestran vibraciones Raman correspondientes a esta fase. A  $800^\circ\text{C}$  estas vibraciones se muestran mejor definidas y por DRX (Tabla 7), se obtiene un 100% en peso de esta fase. A  $400^\circ\text{C}$  la muestra presenta fluorescencia, quizás porque a esa temperatura es un sólido amorfo como se puede apreciar por DRX.

En el sentido inverso, es decir, con un 10% de  $\text{TiO}_2$  y un 90% de  $\text{ZrO}_2$  por Raman aparecen picos a 339, 3382, 571 y  $648\text{ cm}^{-1}$  (figura 37), correspondientes a las fases cristalográficas del óxido circonio [161], obteniéndose una mezcla de las fases tetragonal y monoclinicas, las cuales se observan también por difracción de rayos X y por ATD (figura 22). Estas aparecen desde  $600^\circ\text{C}$  y con el incremento de temperatura aparece un pico Raman a  $648\text{ cm}^{-1}$  designado a la fase monoclinica. A  $400^\circ\text{C}$  el sólido presenta fluorescencia,

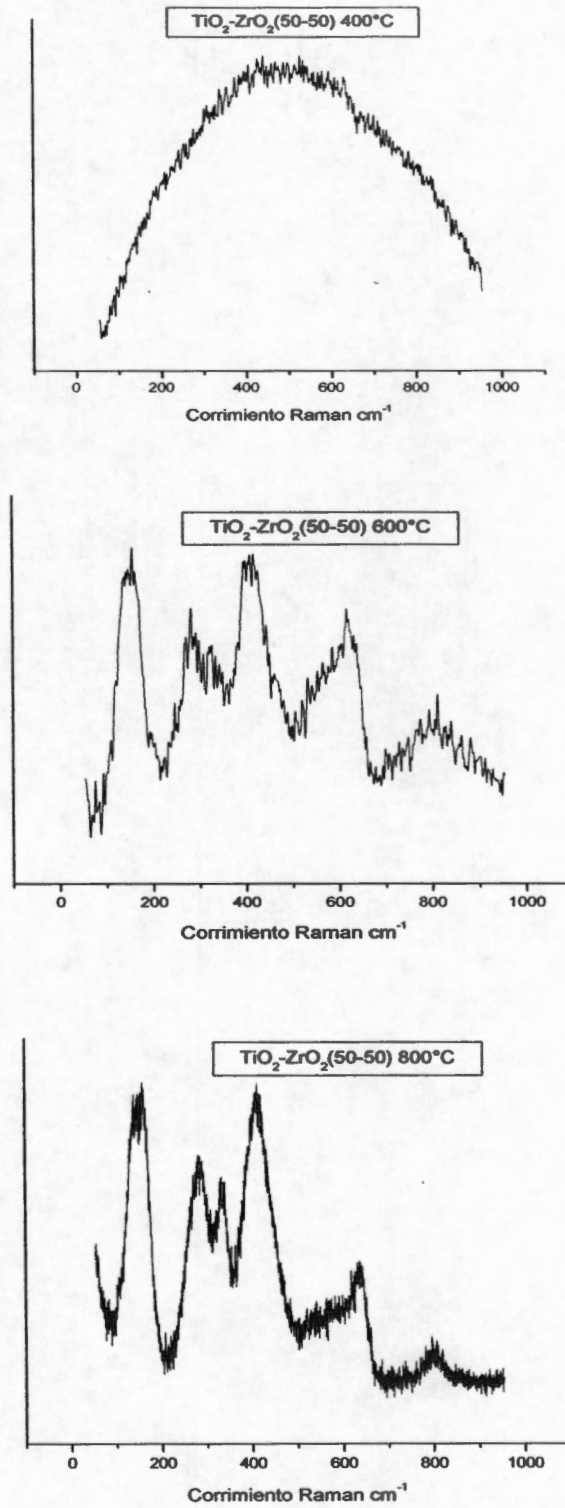


Figura 36 Espectros Raman de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (50-50) calcinadas a 400, 600 y 800°C respectivamente.

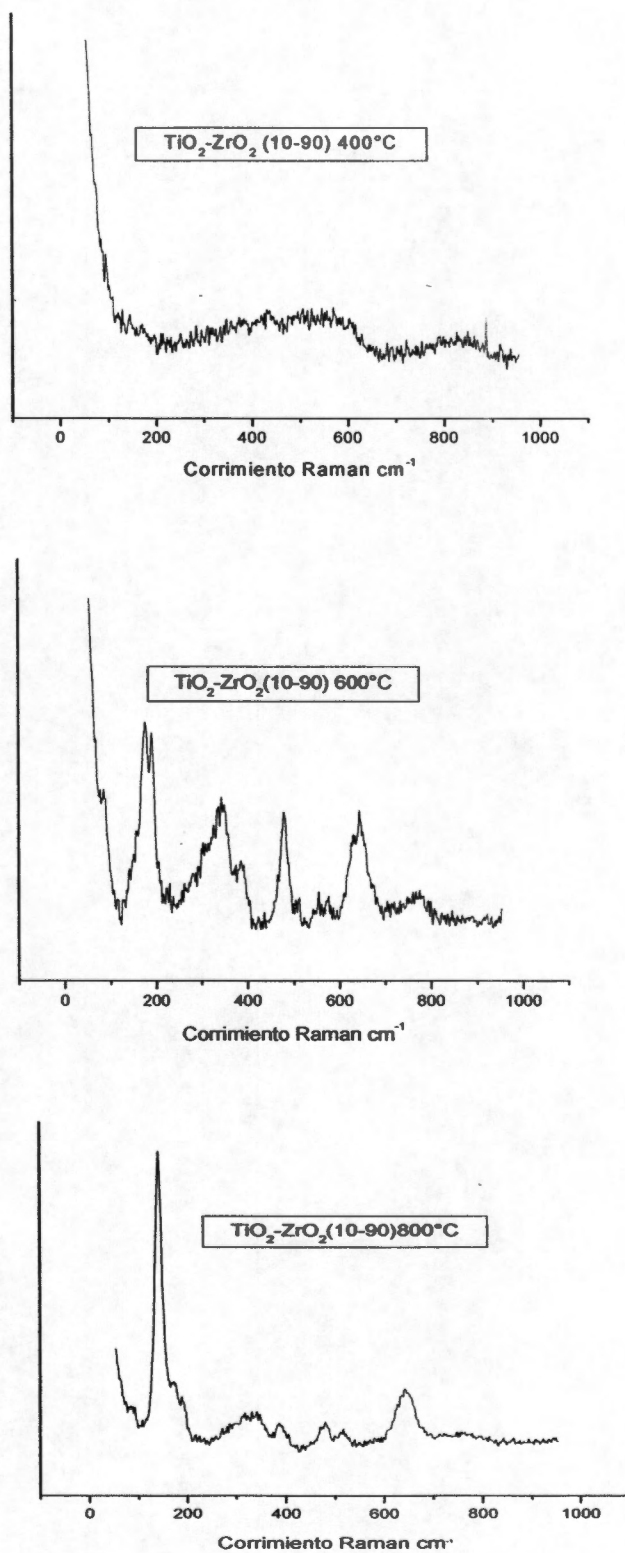


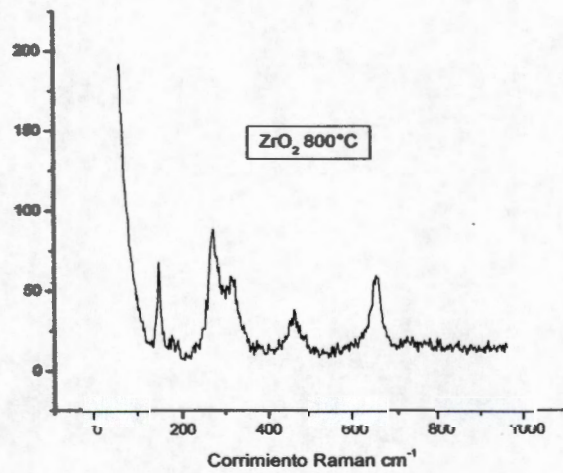
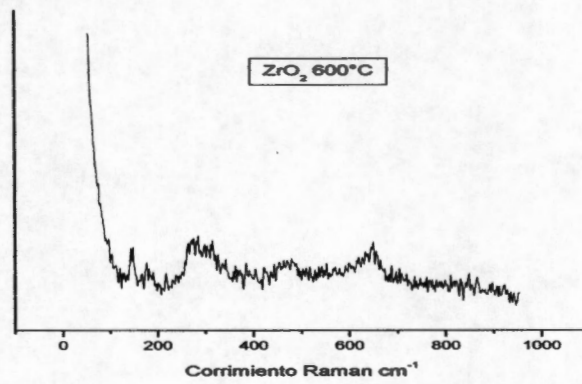
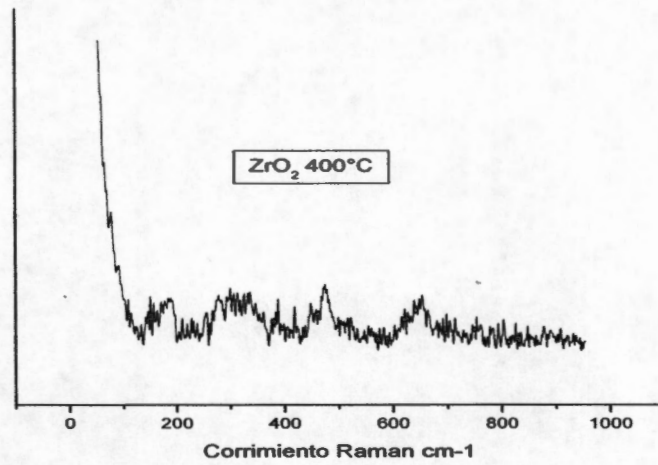
Figura 37. Espectros Raman  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$  calcinadas a 400, 600 y 800°C respectivamente.

En el caso del circonio puro se obtienen picos a 645, 477, 381 y 315  $\text{cm}^{-1}$  [161], nuevamente asignados a la mezcla de fases tetragonal-monoclínica y con el incremento de la temperatura la intensidad de los picos de la fase monoclínica aumentan. Las bandas a 315 y 271  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a modos activos del Raman  $B_{1g}$  y  $E_g$  para la fase tetragonal. La banda a 271  $\text{cm}^{-1}$  [162] es característica de la fase tetragonal. Las bandas a las 645, 477, 381  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a los modos activos del Raman para la fase monoclínica de la circonia. En la Figura 37 se observa para la  $\text{ZrO}_2$  calcinada a 400°C una señal a 645  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a modos activos del Raman para la fase monoclínica, también con el incremento de la temperatura se observa la fase tetragonal-monoclínica.

De acuerdo a la hipótesis de Tanabe [163] la estructura I y II mostrada en la figura 38 pueden ser las estructuras de la mezcla de los óxidos de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  con  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  como mayor componente, respectivamente. Es decir, cuando tenemos un 10% de  $\text{ZrO}_2$  y 90% de  $\text{TiO}_2$  tenemos la estructura cristalina del tipo I por DRX que la estructura cristalina se presenta desde los 70°C. En el caso inverso cuando tenemos un 10% de  $\text{TiO}_2$  y 90% de  $\text{ZrO}_2$  tenemos la estructura cristalina del tipo II. Sin embargo la temperatura para obtener la cristalinidad de la mezcla es mayor, aproximadamente a 600°C.

Cuando el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZrO}_2$  están mezclados en una relación 1:1 tenemos tres posibles estructuras cristalinas [164] dependiendo de la temperatura de calcinación, es decir, en nuestro sistema cuando calcinamos a 400°C por DRX tenemos una estructura amorfa, por lo tanto tendría una estructura del tipo III, y con el incremento de la temperatura a 600°C encontramos mezcla de fase amorfa con fase cristalina, y las posibles estructuras serían la III+ IV. A 800°C por DRX tenemos un 100% de fase cristalina de  $\text{ZrTiO}_4$  y la posible estructura que puede tener es VI.



Figura 38. Espectros Raman  $ZrO_2$ .

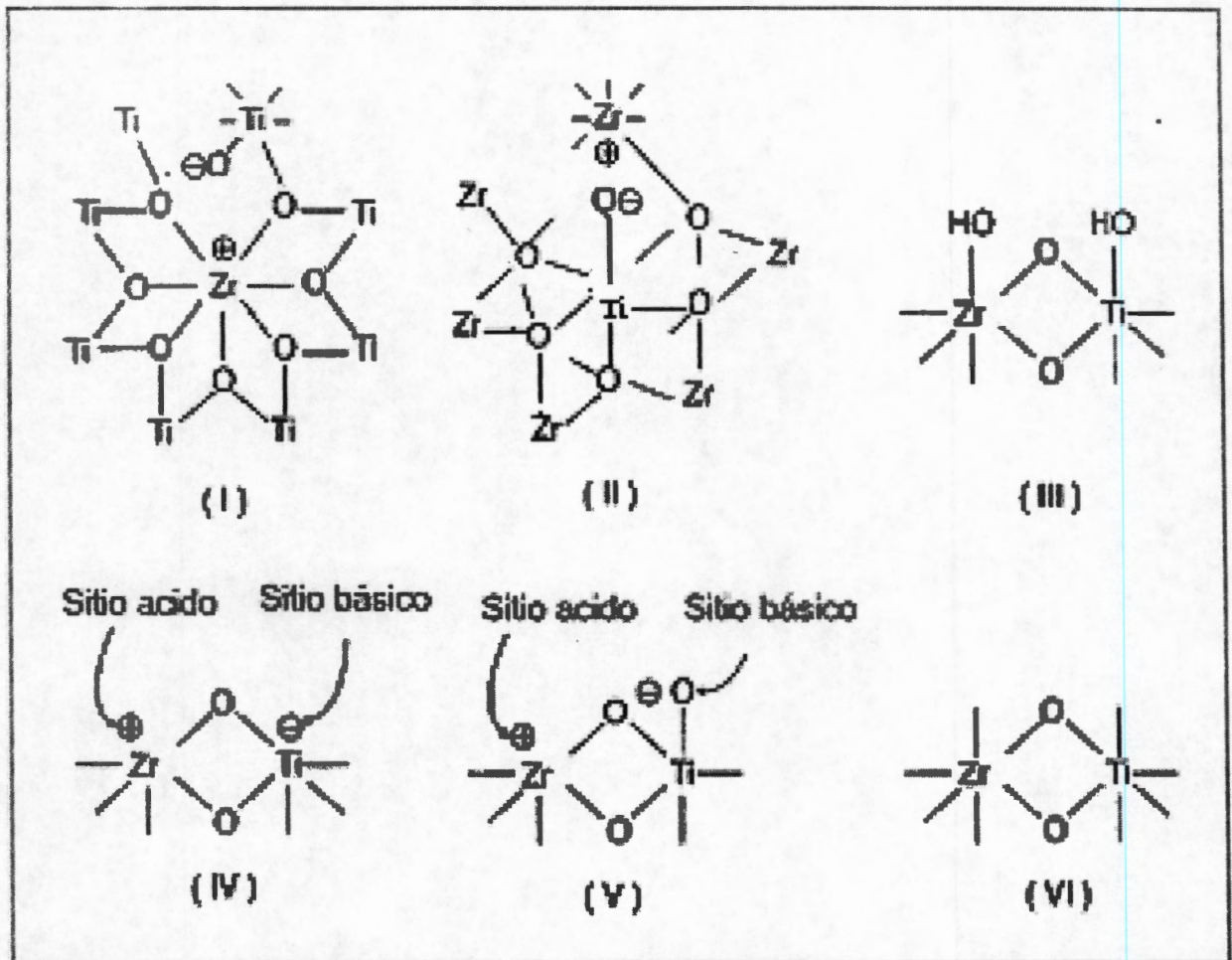


Figura 39. Estructuras de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  de acuerdo al contenido.

*Microscopia electrónica de Transmisión.*

En la micrografía se observa que los granos de óxido de  $\text{TiO}_2$  se encuentran distribuidos de manera homogénea, debido que existen zonas de contraste claro y oscuro, debido al grosor de la muestra, dada las siguientes condiciones es difícil determinar el tamaño de partícula.

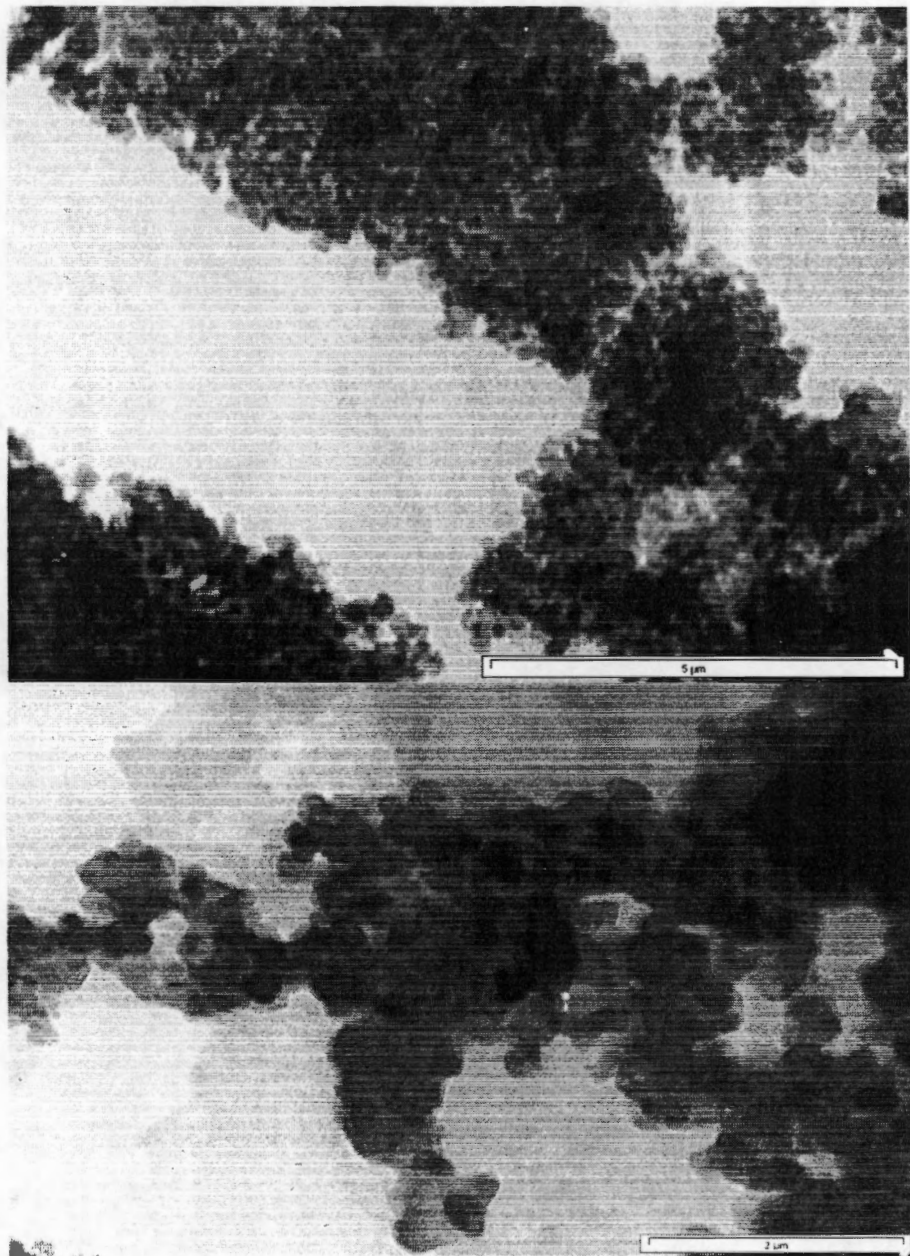


Figura 40. TEM de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10).

En la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) se observa que el tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  disminuye al añadir la  $\text{ZrO}_2$ , esto quiere decir que el zirconio produce un efecto de dispersión sobre los granos de la titania. La morfología es irregular observándose, diferente grosor de los granos. Sin embargo, con la adición de la circonia se genera una disminución del tamaño de partícula.

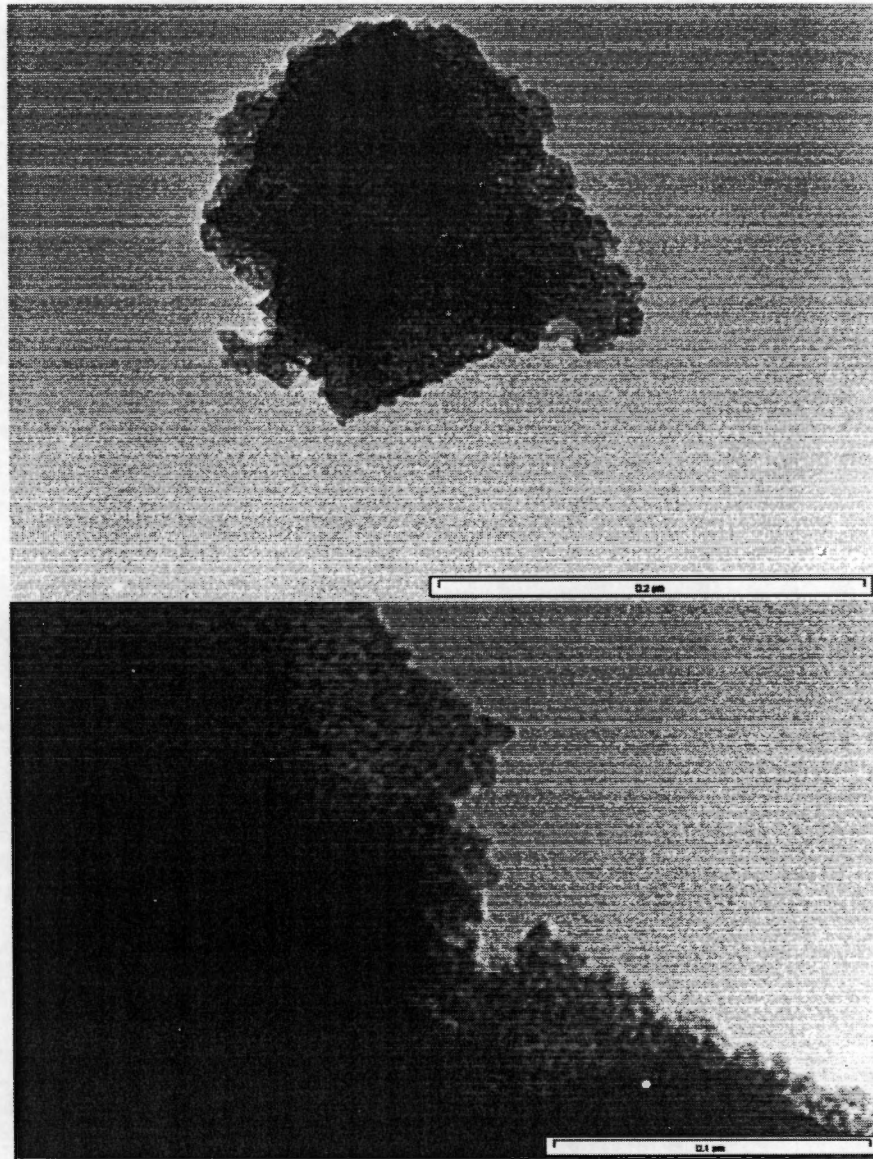


Figura 41. TEM de  $\text{TiO}_2\text{ZrO}_2$  (50-50) y de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90).

En esta micrográfica ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50)) se observa que tamaño de grano de la mezcla de óxidos, sigue disminuyendo observándose que el circonio produce una mayor dispersión, los granos se muestran uniformes.

En la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90) el tamaño de cristalito disminuye a un más, se observa altamente porosa y sólo se observan zonas de alto contraste en los bordes de cada grano.

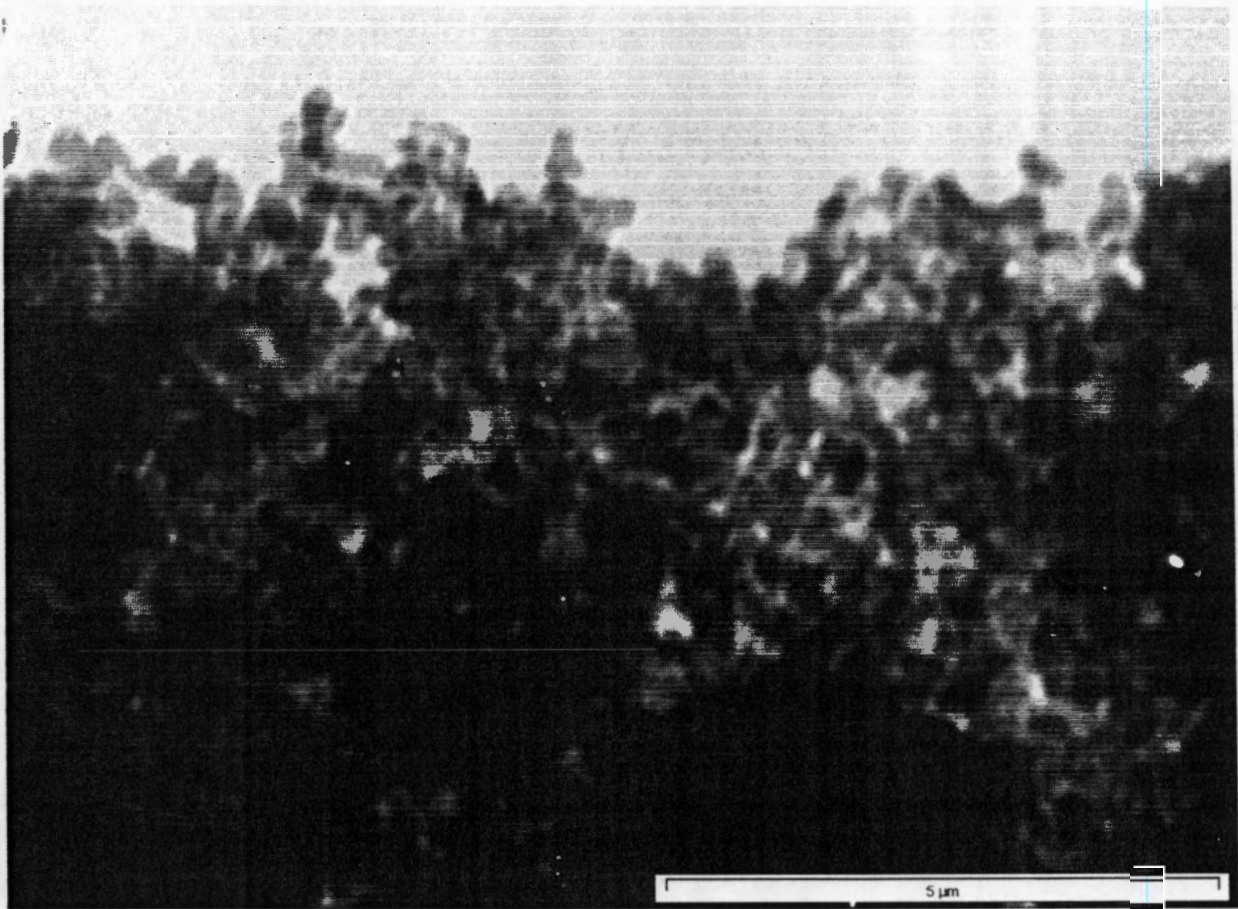


Figura 42. TEM de  $\text{ZrO}_2$ .

En la  $\text{ZrO}_2$  pura se muestra una aglomeración de granos con una morfología totalmente diferente al óxido de  $\text{TiO}_2$  se observa un tamaño de grano uniforme.

### TPD de $\text{NH}_3$ .

En la Figura 43a se puede observar la desorción de  $\text{NH}_3$  de los diferentes sólidos  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  tratados a  $400^\circ\text{C}$ , se muestra que la acidez es mayor en las mezclas de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , mientras que en los óxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  la acidez disminuye. También, se observa que el máximo de desorción, cambia con la temperatura y se observa que, conforme aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$  el pico de desorción se desplaza a temperaturas mayores. Indicando un carácter de sitios ácidos más fuertes. Para el catalizador de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (50-50%) y  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (10-90%), las termodesorciones muestran mayor acidez con respecto a los demás sólidos. En la mezcla  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90-10) se observa un pico muy agudo al  $170^\circ\text{C}$ , indicando que la mayoría de los sitios ácidos son de carácter débil, sin embargo, a  $250^\circ\text{C}$  se observa un pequeño hombro causado por la existencia de sitios de carácter más fuerte. En todos los sólidos se observó una excelente acidez en las muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ . En el  $\text{TiO}_2$  puro se presenta un pico de desorción muy pequeño, sin embargo el máximo de desorción se muestra a  $310^\circ\text{C}$ , indicando que los sitios ácidos del catalizador  $\text{TiO}_2$  presenta sitios ácidos de carácter fuerte.

En la figura 43b se presenta la integración de las curvas de desorción de TPD de amoníaco, mostrando los diferentes sitios bajo la curva de los sólidos. Como puede verse la circonia presenta tres diferentes sitios que van de fuerza débil, fuerza media y el tercero con mayor fuerza ácida. En el caso del óxido de  $\text{TiO}_2$  sólo presenta un sitio pero de carácter fuerte. Mientras que las mezclas por ejemplo, el sólido  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90-10) presenta un mayor número de sitios ácidos con respecto al sólido  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (10-90), además de presentar la mayor acidez. Ambos sólidos presentan que, el mayor número de sitios ácidos se encuentra a una temperatura de  $176^\circ\text{C}$ , sitios de carácter débil, y por ultimo la muestra  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (50-50) muestra una curva más ancha desplazada hacia una fuerza ácida mayor.

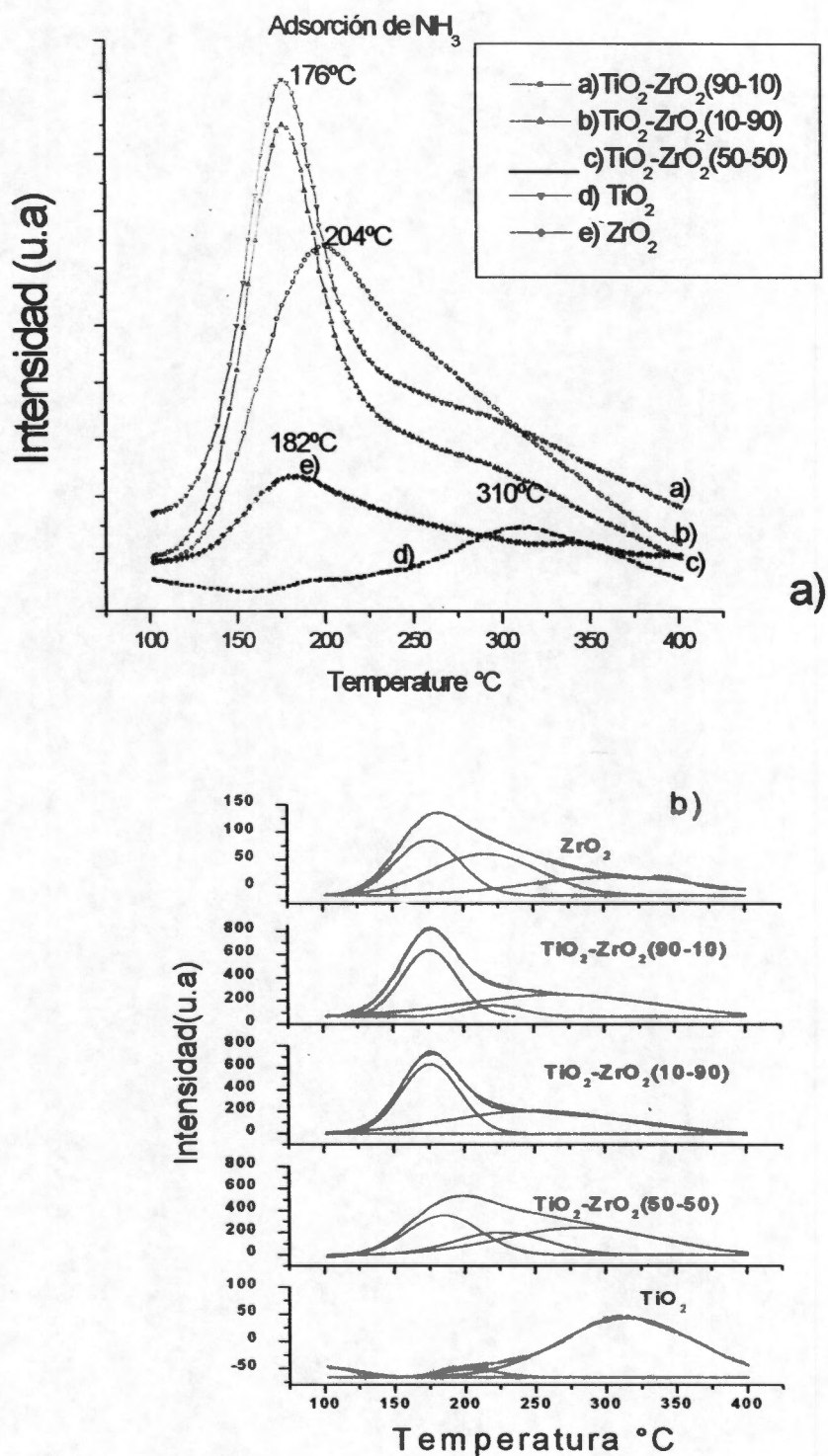


Figura 43. TPD- $\text{NH}_3$  de la muestras  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  sol-gel

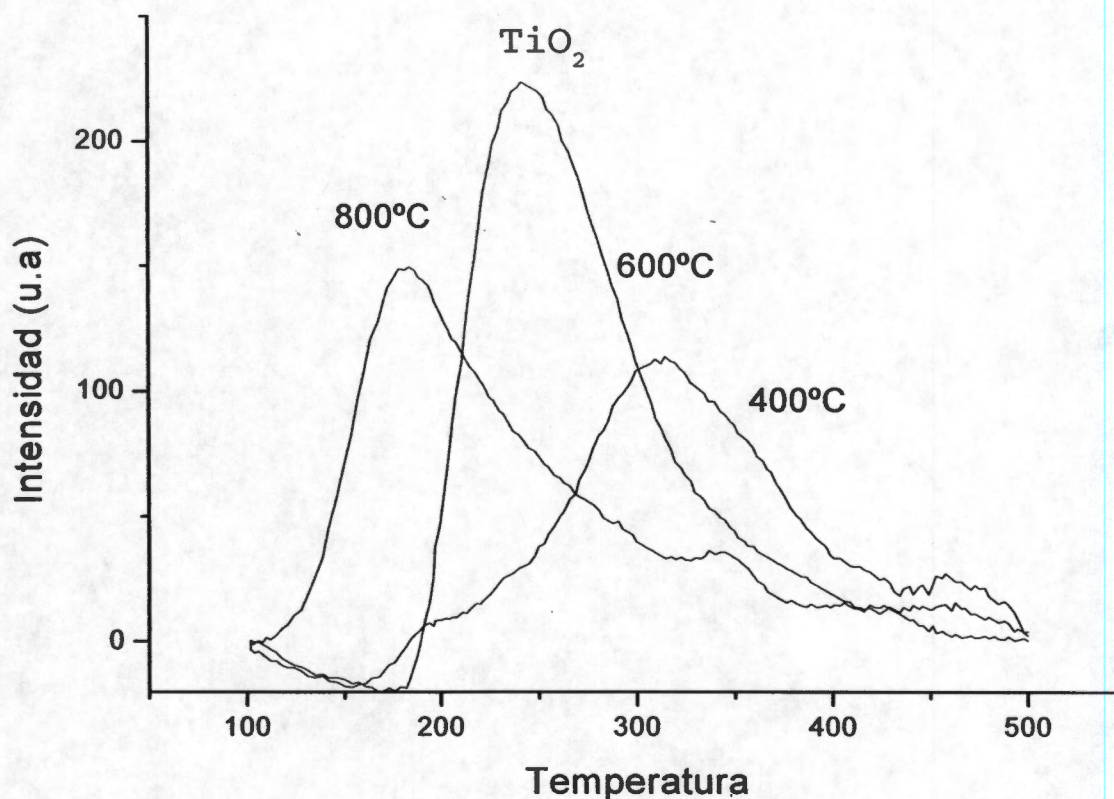


Figura 44. TPD-NH<sub>3</sub> de la muestra ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a 400°C sol-gel

En la figura 44 se muestra la desorción de NH<sub>3</sub> del sólido TiO<sub>2</sub>- con el incremento de temperatura, como puede verse los picos máximos de cada sólidos se presentan a diferentes posiciones de temperatura, lo cual indica diferente fuerza de sitios ácidos, es decir, a 400°C los sitios ácidos, que se desorden aproximadamente a los 350°C son sitios ácidos muy fuerte, en el sólido calcinado a 600°C su máximo de desorción se localiza a 250°C siendo sitios ácidos de fuerza intermedia, mientras que a 800°C el máximo de desorción se localiza a los 170°C siendo esto sitios débiles. De acuerdo a lo reportado en R-X el sólido TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa tendría sitios de carácter fuerte conforme se va dando la transformación de la fase anatasa rutilo, también cambian la fuerza de los sitios.



En la tabla 8 se muestran los micro moles de  $\text{NH}_3$ , y se observa que el catalizador que más  $\text{NH}_3$  absorbió fue el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con relación 1:1 con 1456 micro moles de  $\text{NH}_3$ , posteriormente la acidez muestra una disminución con el aumento de  $\text{TiO}_2$  en la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) con 1326 micro moles de  $\text{NH}_3$  sin embargo, la acidez de la muestra es mejor que la muestra de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90). La acidez de los óxidos puros de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  es mínima con respecto a las mezclas de óxidos

**Tabla 8. Micro moles absorbidos de  $\text{NH}_3$  por TPD.**

Muestras	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$
$\text{TiO}_2(100)$	173
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(90-10)$	1326
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(50-50)$	1456
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(10-90)$	1216
$\text{ZrO}_2$	138

## Adsorción de Piridina por FTIR

Las posiciones de las bandas características de la piridina adsorbida en los sitios ácidos Brönsted o Lewis son las siguientes: a  $1445\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos tipo Lewis; a  $1490\text{ cm}^{-1}$  asignada a ambos sitios Lewis o Brönsted; y a  $1545\text{ cm}^{-1}$  asignada a sitios ácidos del tipo Brönsted.

En la Figura 45 se muestran los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mostrando bandas a  $1610$  y  $1442\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a diferentes modos de vibración de la piridina adsorbida sobre fuerte sitios ácidos tipo Lewis [165].

La banda a  $1498\text{ cm}^{-1}$  es asignada a los sitios ácidos totales tanto del tipo Brönsted como Lewis. Dos bandas a  $1575$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los sitios ácidos débiles del tipo Lewis. Todos los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$  presentaron un mayor número de sitios ácidos de tipo Lewis, la acidez se va incrementando con el contenido de  $\text{TiO}_2$  en los sólidos, se observa también que la acidez se mantiene hasta los  $400^\circ\text{C}$  en muestras con mayor contenido de  $\text{TiO}_2$ . La absorción de piridina en muestras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  es mínima indicando que la acidez de las muestras disminuye con la temperatura y es debido quizás a que a esta temperatura los sólidos tienen mayor deshidroxilación y por tanto menor cantidad de grupos OH. El aumento de la acidez en las mezclas es generado por el incremento del área específica, por la generación de grupos hidroxilo en los materiales y por los defectos estructurales que resultan de la adición del zirconio al titanio.

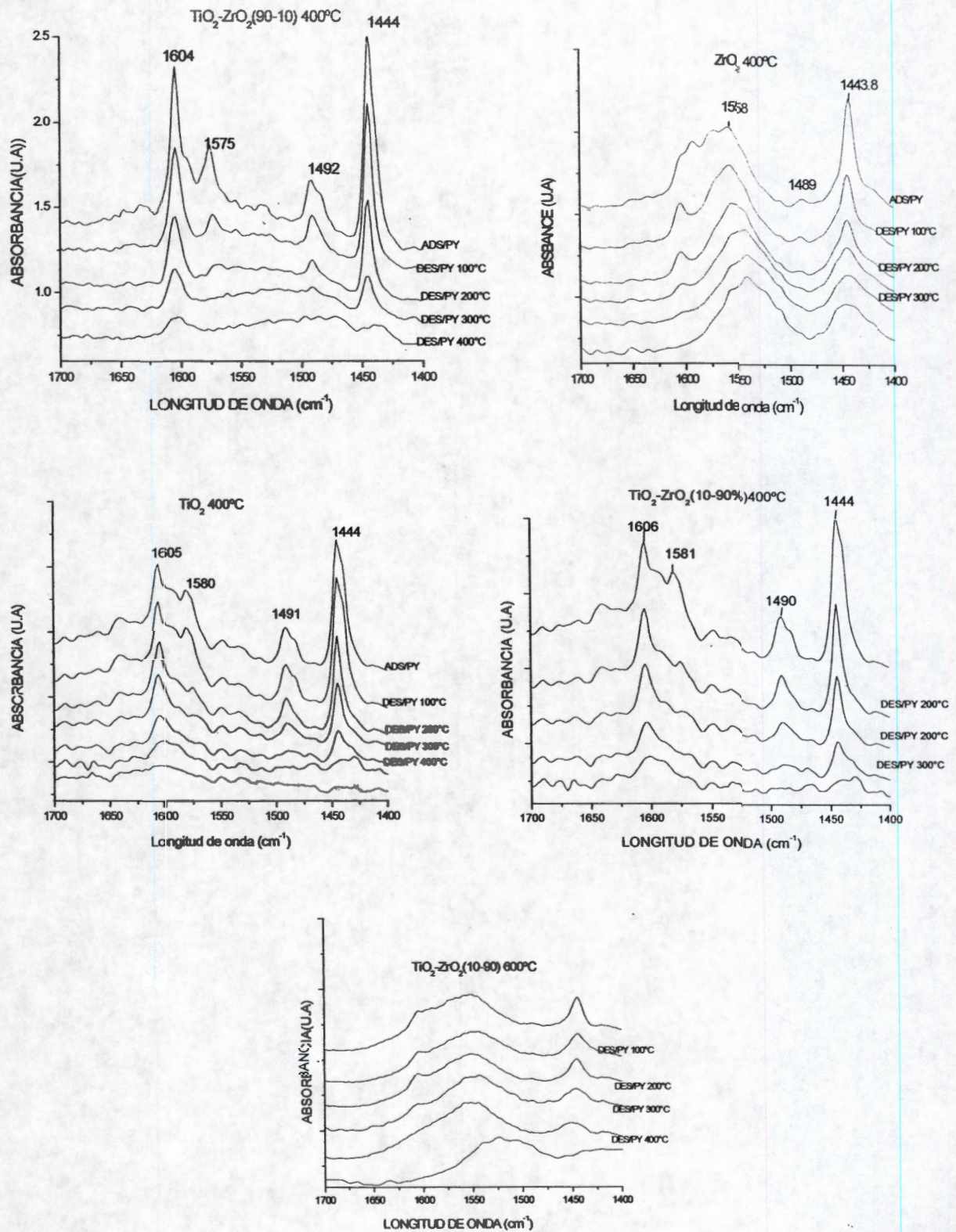


Figura 45 Espectros de Piridina por FTIR del sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

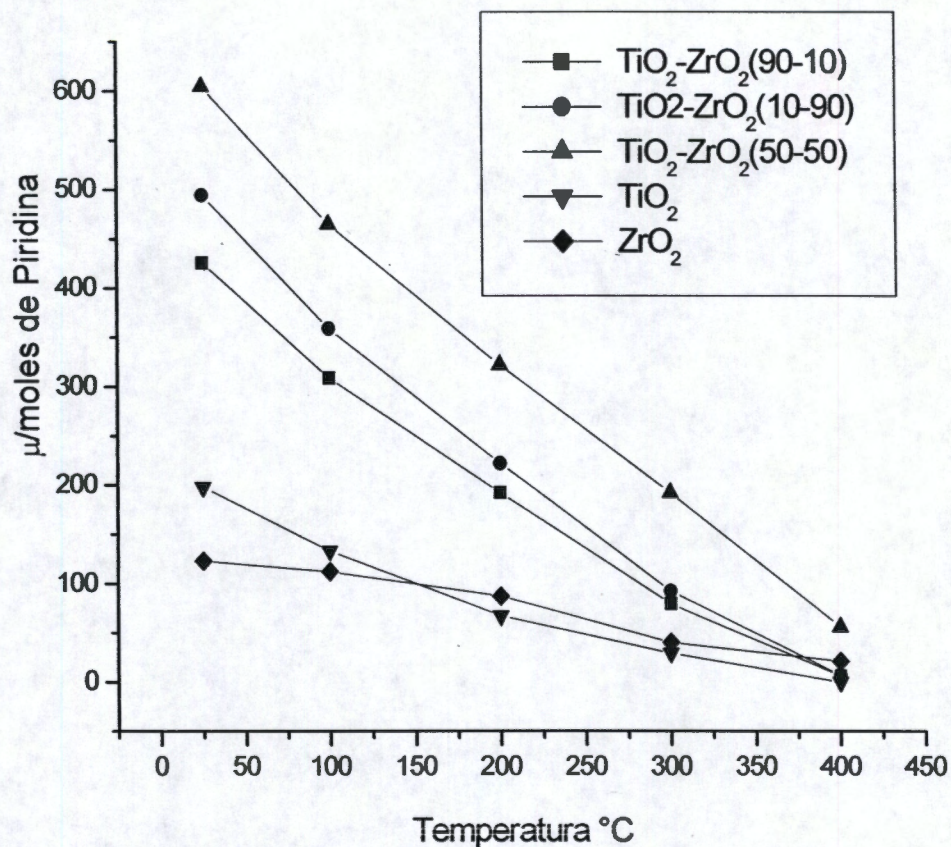


Figura 46- Espectros de Piridina por FTIR del sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Como puede verse el grafico de micro moles de piridina (Figure 46), el sólido que presenta mayor acidez tipo Lewis es la mezcla 50-50 de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, posteriormente la acidez disminuye con el aumento del contenido de la circonia, sin embargo puede verse que la acidez de la mezclas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en sus diferentes composiciones es mucho mayor que la acidez de los óxidos individuales de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>.

## Adsorción de CO<sub>2</sub> por FTIR.

El CO<sub>2</sub> se absorbe sobre los centros básicos dependiendo de su fuerza formando varios tipos de especies carbonatadas, como por ejemplo las especies monodentadas a 1578 y 1359 cm<sup>-1</sup> y las especies bidentadas a 1672, 1243 y 1053 cm<sup>-1</sup> [166] las cuales en una primera etapa de interacción pueden ser absorbidas sobre los aniones cercanos. Sin embargo las señales a 1630, 1430, 1408 y 1221 cm<sup>-1</sup> son también asignadas a especies bicarbonatos, producidos por reacción del CO<sub>2</sub> con los sitios básicos de los OH de la muestra. Por otro lado el agua adsorbida de la muestra contribuye a un aumento en la señal asignada a 1630 cm<sup>-1</sup>. Cuando el CO<sub>2</sub> se absorbe sobre una muestra de TiO<sub>2</sub> se ha reportado que aparece una banda en la posición de 2338 cm<sup>-1</sup> corresponde al CO<sub>2</sub> linealmente adsorbido sobre los iones Ti<sup>4+</sup> e indica también un ataque nucleofílico de los O<sup>2-</sup> con el CO<sub>2</sub> adsorbido sobre cationes cercanos de T<sup>4+</sup>. [167]. En la figura 47 se muestran bandas a 1670 y 1600 cm<sup>-1</sup> de las diferentes mezclas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> correspondiendo a especies de CO<sub>2</sub> adsorbidas de forma bidentada y mono dentada respectivamente y los cuales representan a un ataque nucleofílico de los O<sup>2-</sup> básicos cercanos al CO<sub>2</sub> adsorbido sobre sitios básicos de TiO<sub>2</sub>. Cuando al TiO<sub>2</sub> se le adiciona ZrO<sub>2</sub> aparecen nuevas bandas a 1612, 1565, 1363, 1357 y 1259 cm<sup>-1</sup> correspondiendo nuevamente a especies mono y bidentadas del CO<sub>2</sub> sobre los centros básicos del TiO<sub>2</sub> y del ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, indicando que la inserción de ZrO<sub>2</sub> al TiO<sub>2</sub> genera diferentes sitios básicos sobre los cuales se adsorbe el CO<sub>2</sub> de manera mono y bidentada. Sin embargo en la muestra TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50-50) solo se muestran dos pequeñas bandas a 1284 y 1268 cm<sup>-1</sup> de especies bidentadas del CO<sub>2</sub> producidas por reacción de CO<sub>2</sub> con algún OH básico.

La banda adsorbida en posición de 2338 cm<sup>-1</sup> en las diferentes mezclas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (figura 47) corresponde al CO<sub>2</sub> linealmente adsorbido sobre los iones Ti<sup>4+</sup> e indica también un ataque nucleofílico de los O<sup>2-</sup> con el CO<sub>2</sub> adsorbido sobre cationes cercanos de T<sup>4+</sup>. Esta señal se observa desde antes de la adsorción del CO<sub>2</sub>, es decir, desde el tratamiento térmico a 400°C y en vacío y después de que se baja la temperatura la señal sigue presente y cuando se lleva a cabo la adsorción y posteriormente la desorción del CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, la señal en algunos sólidos se incrementa ligeramente, mientras que en otros la intensidad de la señal permaneció igual indicando que el CO<sub>2</sub> se encuentra químicamente adsorbido sobre la superficie de los

materiales desde que los materiales son preparados y calcinados, cabe señalar que esta señal se intensifica cuando los materiales son calcinados a mayores temperaturas. También se observa una señal a  $2343\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente asignada a  $\text{CO}_2$  adsorbido en fase gas. En La figura (48) se observa como el  $\text{CO}_2$  se coordina a los diferentes sitios básicos, por ejemplo si el  $\text{CO}_2$  se coordina de manera unidentada el sitio al cual se esta adsorbiendo es muy fuerte (I), pero si el  $\text{CO}_2$  se coordina de manera bidentada entonces tendremos un sitio básico de fuerza media (II), pero si se coordina como bicarbonato entonces el  $\text{CO}_2$  se coordina a sitios básico débiles (III). Como podemos observar en las diferentes mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  presentan una interacción fuerte con el  $\text{CO}_2$  Adsorbido ya que los enlaces son mono y bidentados o sea de fuerza básica intermedia. Se ha reportado [167] que la absorción de  $\text{CO}_2$  sobre circonia monoclinica produce bicarbonatos y carbonatos monodentados y bidentados, sin embargo en la circonia tetragonal se reportan carbonatos bidentados y polidentados y se ha reportado también que la interacción es muy fuerte entre el  $\text{CO}_2$  y la circonia [168]. En la figura (49) se muestra la adsorción del  $\text{CO}_2$  en la circonia mostrando gran intensidad de las señales asignadas a sitios mono y bidentados del  $\text{CO}_2$  con la circonia: La intensidad de estas señales corrobora las propiedades básicas de la circonia. Para determinar con más exactitud las propiedades básicas de los materiales se absorbió en algunas de ella  $\text{CDL}_3$  (cloroformo deuterado), en la figura (50) se muestra la adsorción de  $\text{DCL}_3$  en la mezcla de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) presentando una banda a  $2263\text{ cm}^{-1}$  que representa la interacción de un oxígeno del  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un átomo de deuterio. Puede verse en la figura una señal a  $2339\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\text{CO}_2$  adsorbida sobre  $\text{T}^{+4}$ , esta señal como puede verse esta muy cercana a la señal del  $\text{DCL}_3$  sobre el oxido mixto, también esta señal se puede apreciar en la muestra activada, al igual que la región de  $1500\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$  asignada a la interacción del  $\text{CO}_2$  con los centros básicos y con este estudio nuevamente podemos observar que la mezcla de óxidos presenta una interacción tan fuerte que aún activando la muestra a  $400^\circ\text{C}$  estas señales son observadas.

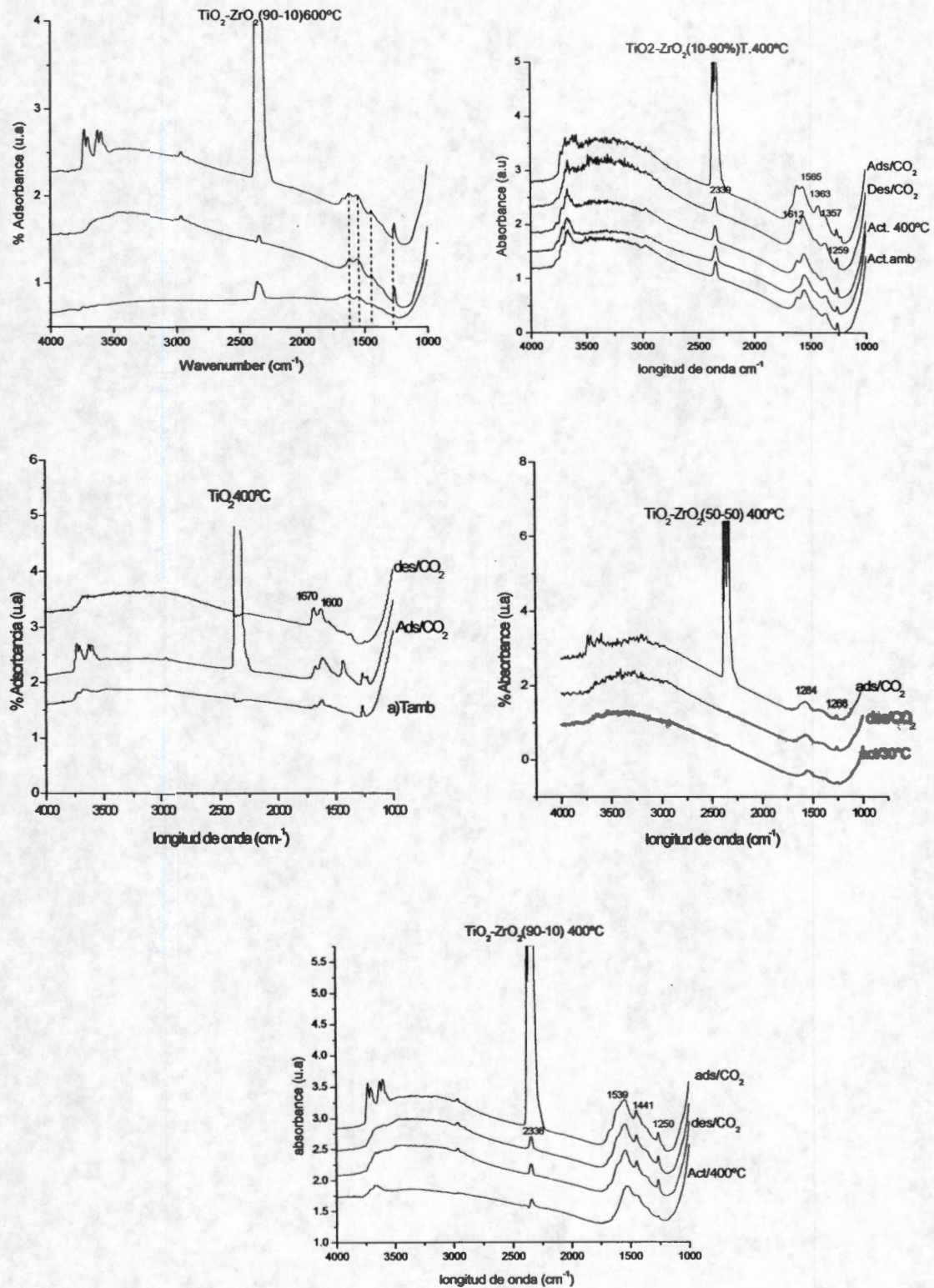


Figura 47-Espectros CO<sub>2</sub> por FTIR del sistema TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

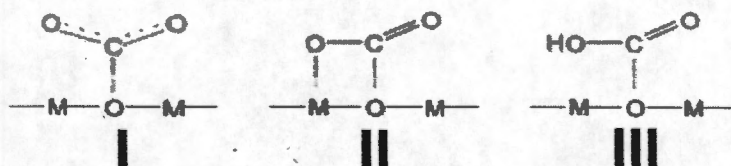


Figura 48. Coordinación de  $\text{CO}_2$  según fuerza básica I) Unidentados, II) monodentados y III) bidentados.

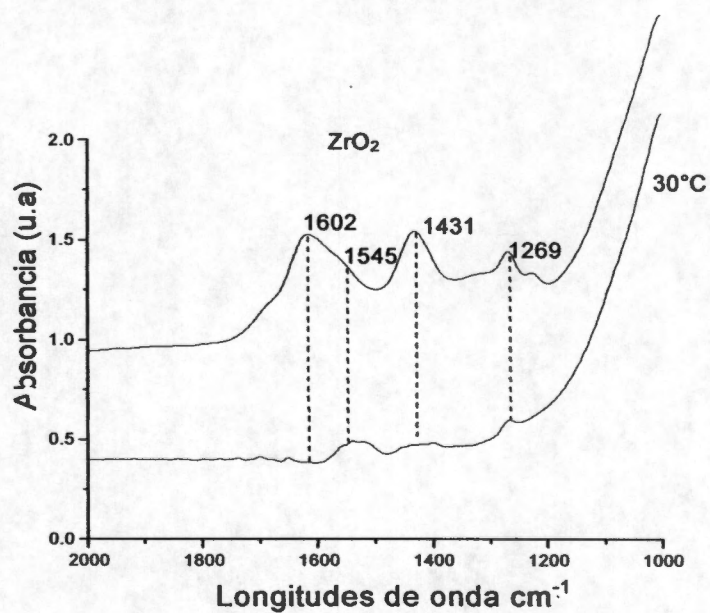


Figura 49. Adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{ZrO}_2$ .



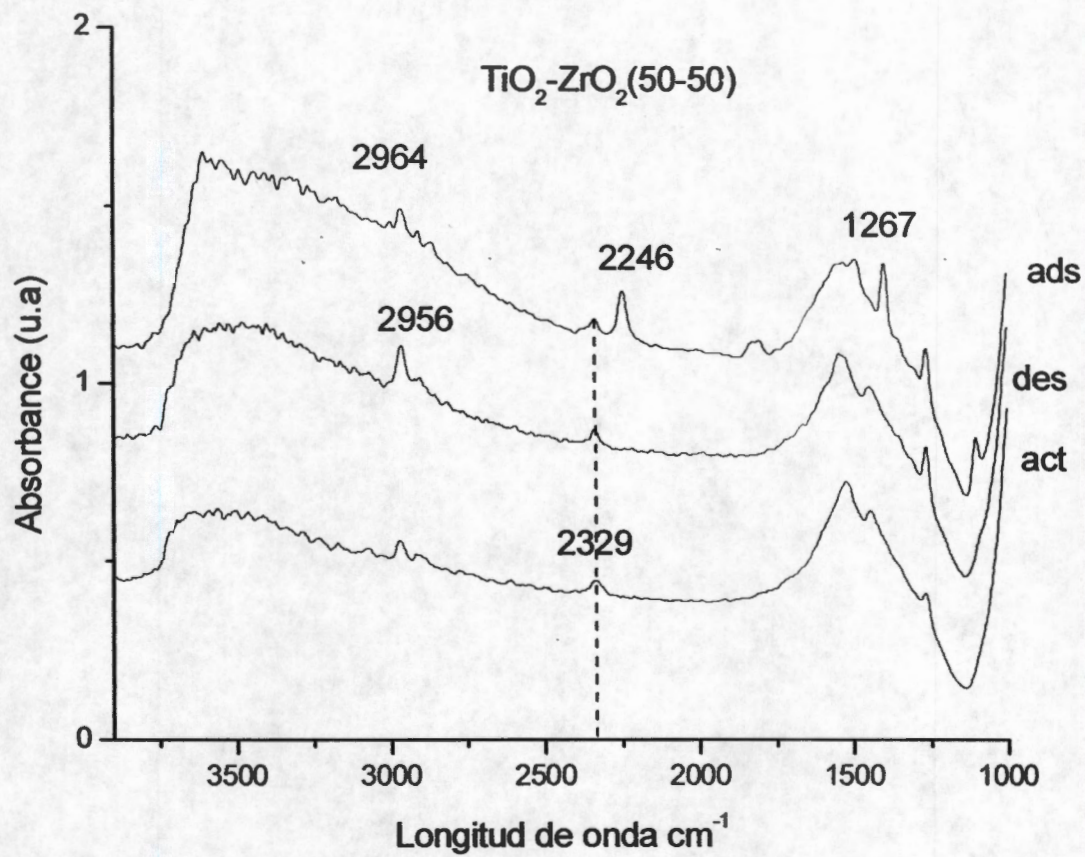


Figura 50- adsorción de  $\text{CDL}_3$  sobre  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$

## Descomposición de 2-propanol.

Se realizó como prueba catalítica la descomposición de 2-propanol y se encontró que todos los catalizadores formaban propeno, acetona y éter. De acuerdo a estos resultados podemos decir que en las muestras existen sitios bifuncionales del tipo ácido-base. La descomposición de 2-propanol ha sido extensamente empleada para investigar las propiedades ácido-base de un catalizador [169-173].

El 2-propanol se descompone por diferentes mecanismos, como la deshidrogenación y la deshidratación a través de ello se determinan las propiedades ácido-base de los catalizadores. La deshidrogenación tiene lugar para producir acetona cuando los catalizadores con carácter ácido-base contienen sitios básicos fuertes, esto se realiza a través de un mecanismo E1 (Figura 51a). Generalmente, se acepta que los sólidos ácidos deshidraten el 2-propanol a olefinas por un mecanismo E1, en donde sólo los sitios ácidos toman parte, esto puede verse en el mecanismo propuesto en la figura 50b. Otro de los mecanismos que se pueden llevar a cabo en esta reacción de 2-propanol es cuando se tiene un catalizador bifuncional, es decir, con carácter ácido-base en donde la dualidad de los sitios es importante para la formación de éter a través de un mecanismo E2 (Figura 51c), en la figura se muestra como los electrones del oxígeno son atraídos hacia los sitios ácido, mientras que el sitio básico atrae el hidrógeno ácido y esa dualidad de sitios es la responsable de la formación de éter [174-175].

En la Tabla 9 se muestra la velocidad de reacción, la conversión del reactivo y la selectividad a los diferentes productos de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a 400 y 600°C, respectivamente. Se muestra que la conversión disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación en los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  puros, sin embargo, la selectividad hacia acetona es mejor en la circonia pura. En mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  la actividad aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación, debido a un aumento en la basicidad provocando una mayor producción de acetona, este incremento en basicidad fue mostrado en los resultados de adsorción de  $\text{CO}_2$  por FTIR. En cuanto, a la producción de éter se muestra que las mejores selectividades son observadas en muestras con mayor contenido de  $\text{TiO}_2$  y en catalizadores calcinados a 400°C lo que intensifica su carácter ácido.

La producción de acetona es debida a que en los materiales sobre todo en las mezclas se observa por FTIR un pico a  $2338\text{ cm}^{-1}$  asignada a moléculas de dióxido de carbono linealmente adsorbidas sobre iones de  $\text{Ti}^{4+}$ , el enlace de  $\text{CO}_2$  es tan fuerte que aun con el tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  esta señal es observada indicando que el  $\text{CO}_2$  se enlaza químicamente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La propiedad de estos materiales de adsorber  $\text{CO}_2$  de la atmósfera y generar un enlace tan fuerte provoca un aumento en su carácter básico reflejándose en la producción de acetona.

Por otra parte, la conversión de 2-propanol mostrada en el catalizador  $\text{TiO}_2$  tratado a  $600^\circ\text{C}$  es minima y se debe principalmente a la disminución tan drástica del área específica y a la alta cristalinidad del sólido. En el gráfico 51 se muestra la actividad catalítica en la reacción de 2-propanol, observándose que esta actividad decae rápidamente en muestras calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  que a  $400^\circ\text{C}$ . Después de 40 minutos de reacción la actividad se mantiene constante hasta que finaliza la evaluación.

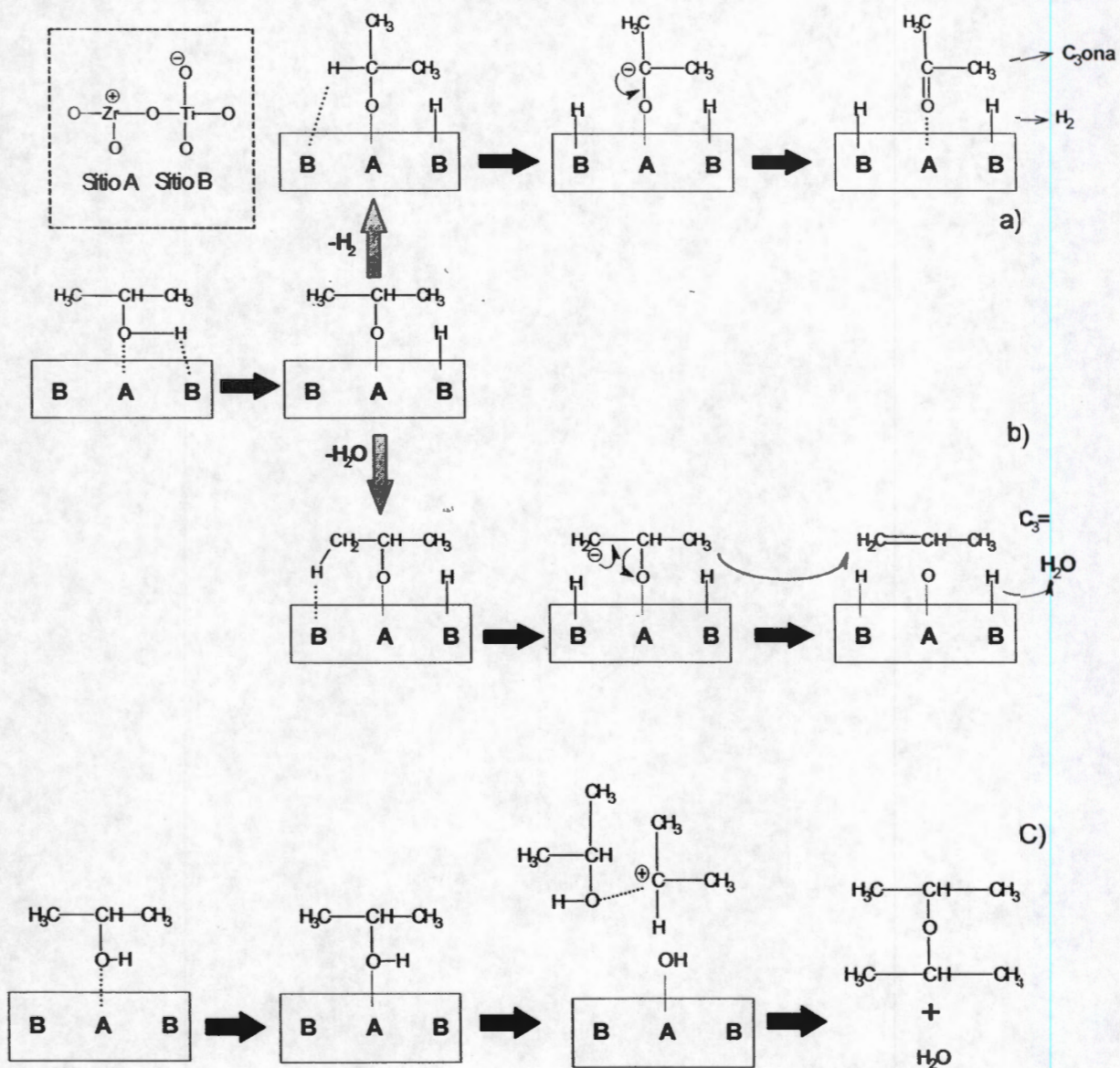


Figure 51. Descomposición de 2-propanol en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sol-gel.

Tabla 9.- Actividad catalítica del sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Catalizador	T. Calc. (°C)	Veloc. mol/seg g	Xa (% mol)	Selectividad (% mol)		
				Propeno	Acetona	DIPE
$\text{TiO}_2(100)$	400	3.0E-6	4.67	52.7	25.9	21.5
$\text{TiO}_2(100)$	600	0.1E-6	0.16	59.9	0	40.08
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(90-10)$	400	2.2E-6	3.35	50.8	18.6	30.5
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(90-10)$	600	1.8E-6	2.88	41.1	32.3	26.6
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(50-50)$	400	0.8E-6	1.32	30.4	16.7	52.9
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(50-50)$	600	0.9E-6	1.39	42.9	30.1	27.2
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(10-90)$	400	2.3E-6	3.52	48	16.2	35.7
$\text{TiO}_2\text{ZrO}_2(10-90)$	600	3.2E-6	5.02	47.4	30	22.6
$\text{ZrO}_2(100)$	400	2.9E-6	4.54	45.6	33.7	20.7
$\text{ZrO}_2(100)$	600	1.0E-6	1.66	35.9	47.7	16.4

Temperatura de reacción=150°C, He=7/2-PrOH=16. Masa catalizador=0.1 g.

Datos obtenidos a 15 min de reacción, 33 mmHg de 2-PrOH

En la figura 52 se muestra la conversión de 2-propanol en función del tiempo de análisis de los diferentes sólidos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a 400 y 600°C. Para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mostrando que la conversión del catalizador de  $\text{TiO}_2$  es mejor con respecto a los demás sólidos a un temperatura de 400°C, la principal caída se da a los 30 minutos de reacción y posteriormente se mantiene la conversión, lo mismo sucede en el catalizador de  $\text{ZrO}_2$  pero con menor conversión y también en la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(90-10)$  con mejor conversión que el  $\text{ZrO}_2$ . Sin embargo en el caso de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(50-50)$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(10-90)$  presenta una menor conversión pero al tiempo de 90 minutos la conversión aumenta en ambos casos. Para los sólidos a 600°C menor conversión en comparación con los sólidos a 400°C y se tiene que la conversión va disminuyendo con el tiempo.

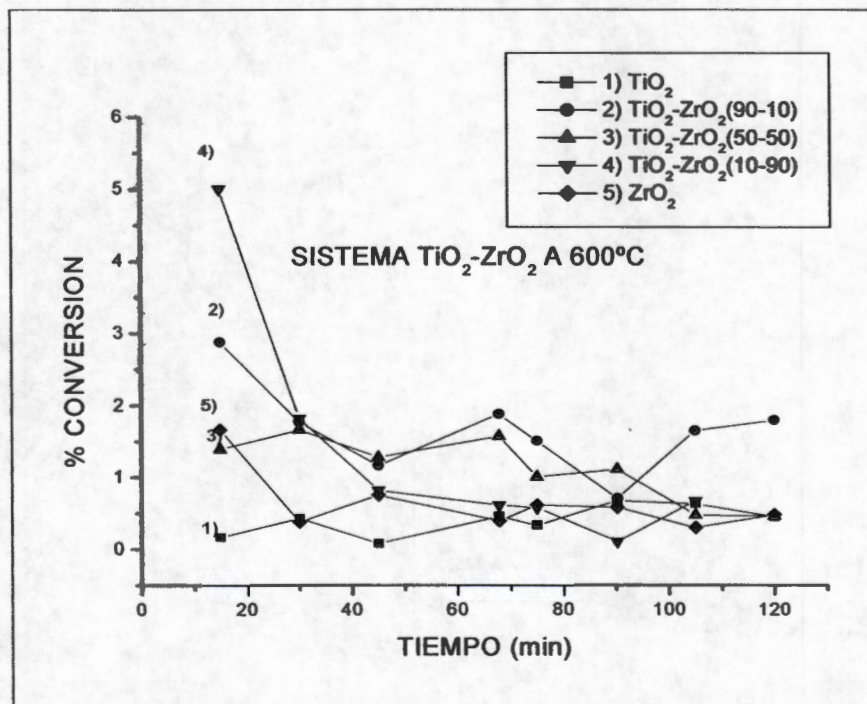
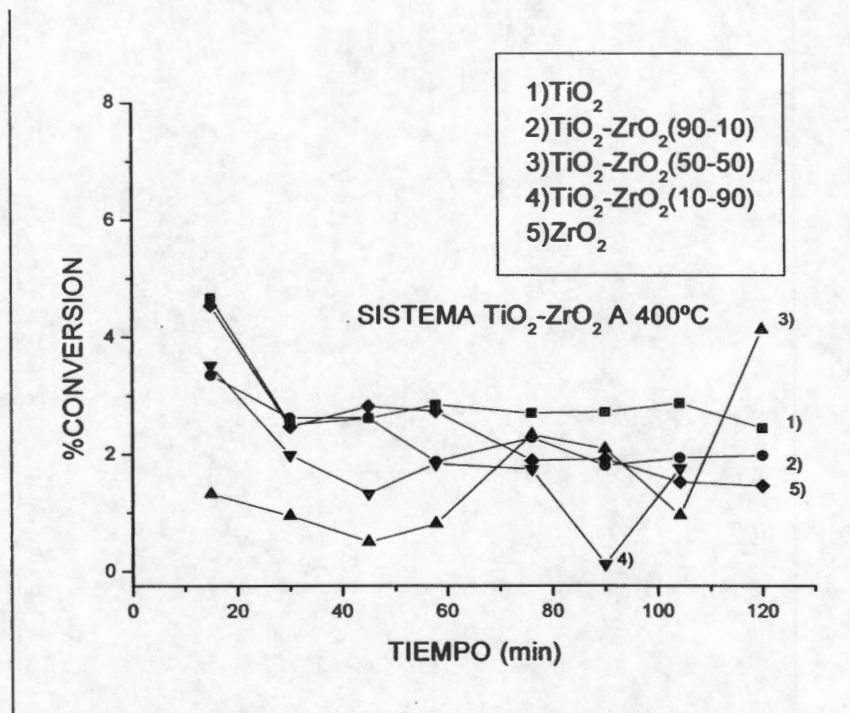


Figura 52. Reacción de 2-propanol a  $150^\circ\text{C}$  en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sol-gel.

Al evaluar nuevamente los sólidos pero ahora a una temperatura de reacción de 200°C se obtuvieron los siguientes resultados (ver tabla 10). La selectividad en la reacción varía de manera significativa con respecto a la evaluación a 150°C. Para el óxido de  $\text{TiO}_2$  la selectividad hacia propeno fue de 79% y el resto hacia acetona, lo cual refleja la dualidad de sitios ácido-base. Con la incorporación de la circonia al 10% en peso mejora notablemente la selectividad a propeno, indicando mayor número de sitios ácidos, incluso a 600°C con una selectividad del 90% de propeno. Esta selectividad es aun mejor en las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) al obtener aproximadamente 100% de propeno. Los sólidos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10-90) y  $\text{ZrO}_2$  muestran también gran selectividad hacia propeno, teniendo por consecuencia poca producción de acetona. Como puede verse, es de gran importancia establecer las condiciones de reacción para favorecer la selectividad de los productos, es este trabajo las condiciones antes mencionada, temperatura de reacción de 150°C y estar bajo un régimen diferencial, nos favorece más, debido a la selectividad hacia éter, producto importante para aumentar el octanaje en las gasolinas. Además, la variación en la dualidad de los sitios ácido-base afecta la conversión del reactivo y la selectividad a los productos con tan solo un incremento de temperatura de reacción de 50°C.

TABLA 10. Reacción de Deshidratación de Isopropanol a 200°C, sobre catalizadores de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Calcinados a 400 y 600°C

Catalizador TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (%)	Temperatura de Calcinación °C	% de Selectividad a Propeno	% de Selectividad a Acetona	Velocidad mol/g x s (10 <sup>7</sup> )
100-0	400	79.07	20.92	5.12
	600	84.91	15.08	3.41
90-10	400	89.07	10.92	6.82
	600	90.37	9.62	3.52
50-50	400	99.99	0.01	16.99
	600	97.56	2.43	3.98
10-90	400	97.82	2.17	5.50
	600	96.34	3.65	2.68
0-100	400	83.70	16.29	7.42
	600	93.82	6.17	1.00

Temperatura de reacción=200°C, He=2-PrOH=16. Masa catalizador=0.1 g.

Datos obtenidos a 15 min de reacción, 33 mmHg de 2-PrOH



### Descomposición de la 2,4-Dinitroanilina.

La 2,4-DNA presenta un espectro de absorción como se muestra en la figura 53a y 53b, en este espectro se observan cuatro picos de absorción situados a 210, 226, 262 y 346 nm. Los tres primeros picos corresponden a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático que han sido desplazadas hacia longitudes mayores debido a los grupos  $\text{NO}_2$  (cromóforo) y  $\text{NH}_2$  (auxócromo) que hacen aumentar la intensidad de las bandas- concentración de la 2,4-DNA remanente a diferentes tiempos, después de poner en contacto con el catalizador y bajo exposición de la radiación UV. A partir de estos resultados se mide la foto actividad catalítica de cada sólido.

De acuerdo a la Ley de Beer, la intensidad de los picos de absorción depende de la concentración, por lo que se puede monitorear la concentración de las 2,4-DNA remanentes a diferentes tiempos después de ponerse en contacto con el catalizador y bajo la exposición de la radiación.

En la tabla 11 se observa la utilización de catalizadores mixtos en el proceso de foto degradación proporcionando valores de velocidad, de la constante de velocidad y del tiempo de vida media para cada catalizador obteniendo información de la foto degradación de la 2,4-dinitroanilina.

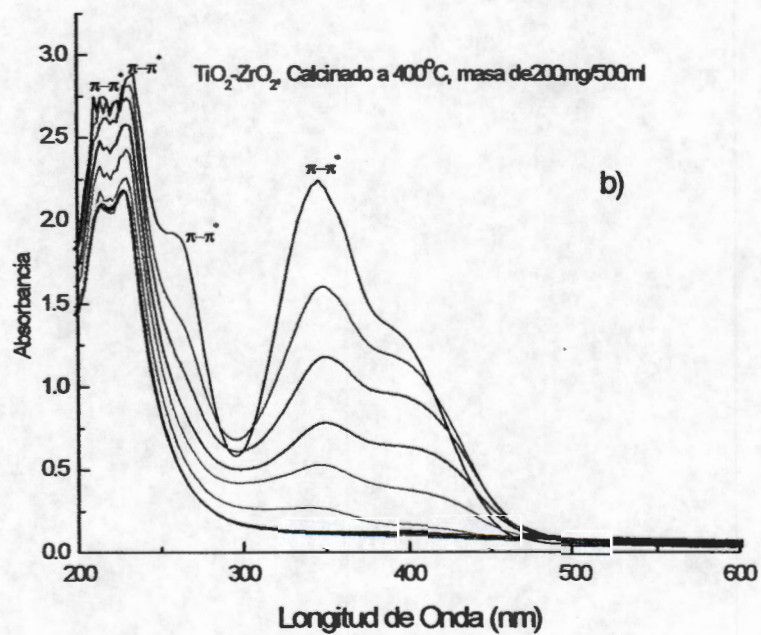
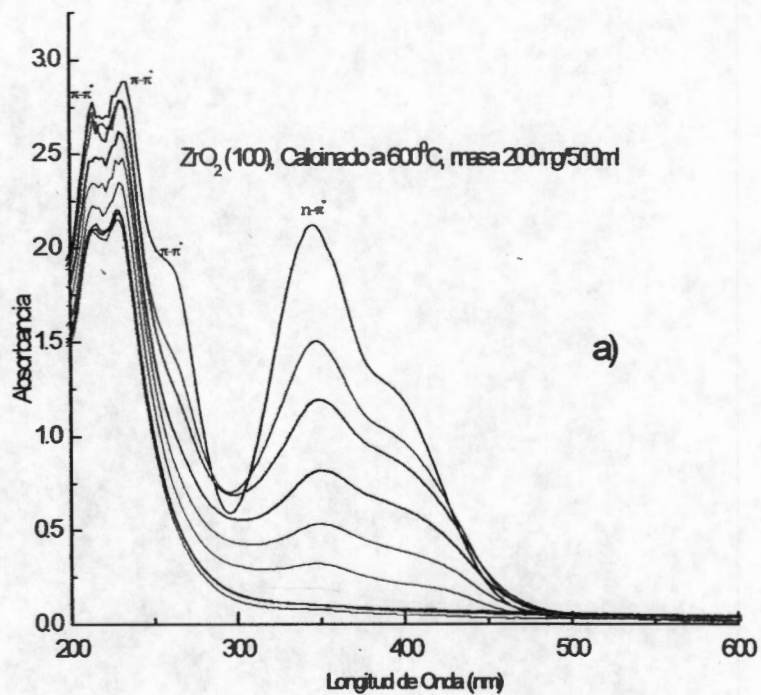


Figura 53,. Degradación foto catalítica de 2,4-dinitroanilina por UV-VIS en la muestra a)  $ZrO_2$  y b)  $TiO_2-ZrO_2$ .

Tabla 11. Resultados de los estudios de actividad foto catalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  preparadas a pH3.

CATALIZADOR	Energía de Banda Prohibida (Eg (eV))	xa/molmin.g	ra (10 <sup>-2</sup> )	Tiempo de Vida Media (t <sub>1/2</sub> min)
100Ti-400	3.0	0.151	2.6	26.5
100Ti-600	2.99	0.225	2.2	32.2
Ti-90-400	3.24	0.177	2.8	24.2
Ti-90-600	3.14	0.182	3.4	35.4
50Zr/50Ti-400	3.08	0.21	1.2	56.2
50Zr/50Ti-600	3.24	0.35	3.0	23.0
Ti-10-400	3.18	0.23	2.7	25.5
Ti10-600	3.18	0.19	2.4	28.0
100Zr-400	3.5	0.299	2.5	27.5
100Zr-600.	3.2	0.248	2.0	34.3

Los resultados cinéticos fueron obtenidos a T=60°. Calcinados a 400 y 600°C, masa de 200mg/500ml

Los resultados de los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mostrados en la tabla 11, presentan una relación entre la velocidad y el tiempo de vida media, observando que, un aumento en la velocidad provoca un mayor tiempo en el que la concentración inicial se consume a la mitad. Puede verse también que el tiempo de vida media se incrementa con la temperatura de calcinación en casi todos los catalizadores. Para el catalizador de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (50-50) se muestra un tiempo de vida media para el sólido calcinado a 400°C de 56.2 min. Cabe mencionar que este sólido a esa temperatura es amorfo resultado obtenido por difracción de R-X, afectando de manera significativa la foto actividad a diferencia de los demás catalizadores, sin embargo cuando el catalizador comienza a formar la fase de  $\text{ZrTiO}_4$  la foto actividad mejora mostrando un tiempo de vida media de 23 min. Este tiempo es el mejor con respecto a los demás catalizadores. Con el estudio de la reflectancia difusa es posible ver las transiciones entre la banda de conducción y la banda de valencia, así como otras posibles transiciones ocasionado a impurezas por el método de preparación. Con el espectro de reflectancias difusa podemos calcular la energía de banda prohibida.

La evaluación de la energía de banda ( $E_g$ ) de las muestras fue calculada usando la siguiente ecuación  $\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2}$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía de el fotón y  $m=1$  para una directa transición entre banda. La  $E_g$  se puede calcular por medio del espectro de UV-Vis, mediante la extrapolación de la línea de absorción a la abscisa.

En los catalizadores de  $TiO_2$  100% mol  $TiO_2$ 90% la energía de la banda prohibida disminuye con la temperatura afectando su actividad. Una menor  $E_g$  ocasiona un menor tiempo para que la 2,4-DNA sea consumida al 100%.

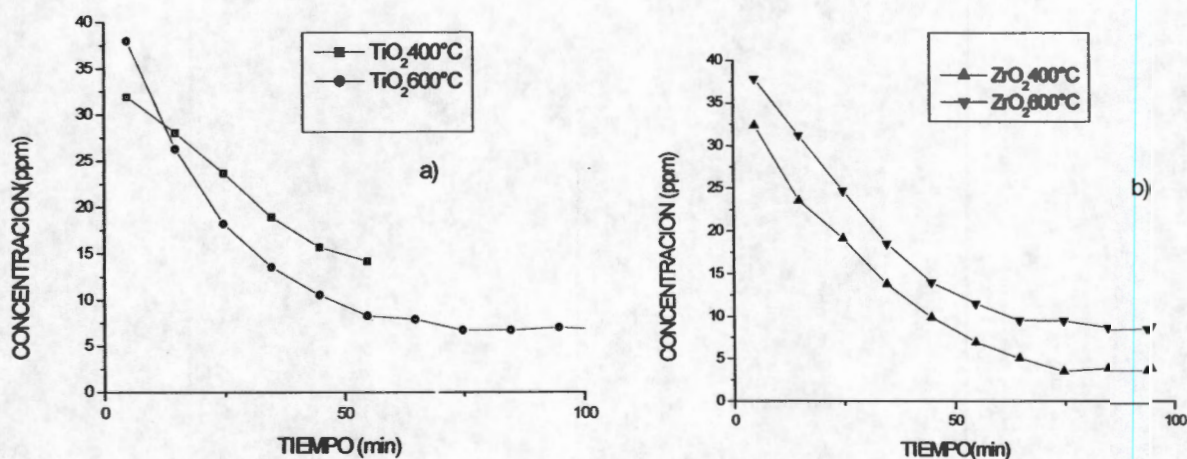


Figura 54.-Actividad foto-catalítica del a)  $TiO_2$  a 400°C y 600°C b)  $ZrO_2$  a 400°C y 600°C en la 2,4-dinitroanilina.

En la figura 54a muestra la foto degradación del  $TiO_2$ , observando que a 400°C la foto degradación es mejor con respecto al  $TiO_2$  calcinado a 600°C, estos datos son observados en el tiempo de vida media mostrado en la tabla 11. Para circonia (figura 54b) se presenta el mismo tiempo de foto degradación, incluso es menor que el  $TiO_2$  calcinado a 600°C. La fotoactividad de la circonia es menor debido a la energía de banda prohibida calculada por UV-Vis, y es debido a que por la bibliografía se reporta un valor de 5.0 eV de banda prohibida, en nuestro caso esa energía es mucho menor, lo que lo hace favorable para la foto degradación, indicando también que hay un gran número de vacancias aniónicas. El efecto de la temperatura muestra también que la foto actividad de la circonia es mejor en la muestra calcinada a 400°C con respecto al sólido

calcinado a 600°C. Se observa también que la foto actividad de la circonia es muy similar al TiO<sub>2</sub>, y es debido a que aunque no es semiconductor como el TiO<sub>2</sub>, la gran cantidad de impurezas a la hora de la preparación provoca movilidad electrónica, ocasionando que tenga actividad foto catalítica en la reacción de 2,4-dinitroanilina, pudiendo actuar como en TiO<sub>2</sub>.

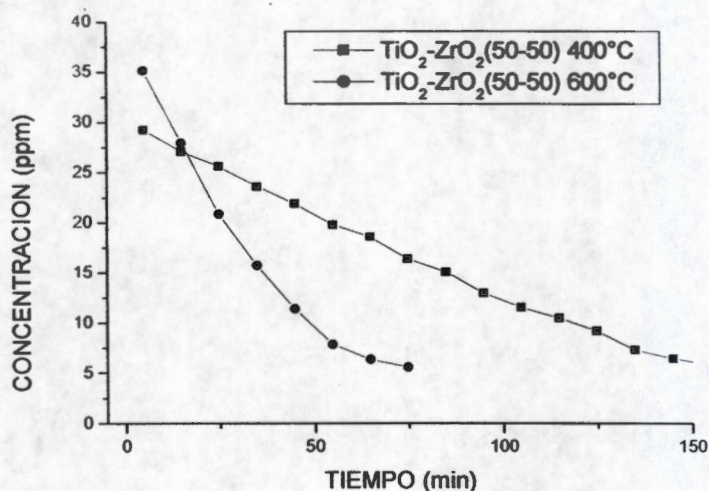


Figura 55.- Actividad foto catalítica del TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (50-50) a 400°C y 600°C en la 2,4-dinitroanilina.

En el caso de la muestra con un contenido de 50 % de TiO<sub>2</sub> y 50 % ZrO<sub>2</sub> (figura 55) se observa una mayor actividad en la muestra calcinada a 600°C y coincide con la formación del titanato de zirconio, a 400 °C cuando el material se muestra amorfo el tiempo de foto degradación se incrementa a más del doble. Por UV-Vis se encontró una energía de banda de 3.3 reportada en la bibliografía para el titanato de circonio.

La reacción foto catalítica de los sólidos en solución de Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> y en presencia de aire sigue el siguiente mecanismo:





Donde el símbolo (ads) denota a especies adsorbidas sobre las superficies del catalizador, y  $\text{O}_2^-$  representa especies de oxígeno que escapan de la estructura a la superficie.

Los  $\text{O}^-$ , son especies formadas en la reacción 4 y los  $\text{O}^-_{(\text{ads})}$  adsorbidos sobre la superficie pueden también oxidar moléculas de agua adsorbidas sobre el foto catalizador:



Las especies de oxígeno disociados formados en las reacciones 5 y 6 son capaces de atacar los enlaces químicos de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie, y los radicales  $\text{OH}^{\cdot}$ , tienen un gran poder como agentes oxidantes capaces de mineralizar la mayoría de las poblaciones orgánicas y de esa manera incrementar la eficacia de la fotodegradación catalítica.

En general las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  absorben un fotón con energía ligera, donde el electrón de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  es transferido de la banda de valencia a la banda de conducción. Las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  están activas, mientras que un electrón aceptor como  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  es reducido por reacción con un electrón de la banda de conducción, generando un óxido radical, el cual reacciona con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  formando radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\cdot}$ ). El hueco positivo, y un ión hidroxilo o una molécula de agua se oxidan creando un segundo radical hidroxilo. Estos dos radicales hidroxilo son creados con una energía fotonica. Por lo que los radicales ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) oxidan rápidamente contaminantes orgánicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

# **Conclusiones**

## Conclusiones

El método sol-gel empleado en la síntesis de los óxidos mixtos  $ZrO_2-TiO_2$ , permitió obtener sólidos con mejores propiedades texturales con respecto a los óxidos individuales de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .

Por difracción de rayos X, en los sólidos con mayor contenido de  $TiO_2$  se identificó principalmente la presencia de la fase cristalina anatasa. Mientras que en los sólidos ricos en  $ZrO_2$  presentaron una mezcla de fases tetragonal y monoclinica. Sin embargo, en el óxido mixto  $ZrO_2-TiO_2$  de composición 50:50, se detectó una fase amorfa a bajas temperaturas, cuando este sólido se calcina a  $600^\circ C$  se detecta la fase cristalográfica del  $TiZrO_4$  y es estable hasta  $1000^\circ C$ . Vibraciones relacionadas con estos tipos de fases cristalinas, fueron identificadas mediante espectroscopia Raman.

Los estudios de adsorción de piridina por FTIR y TPD de amoníaco, mostraron que en los óxidos mixtos se incrementa la cantidad de sitios ácidos siendo principalmente del tipo Lewis. Por estudios de adsorción de  $CO_2$ , se identificó la formación de carbonatos en la superficie de los sólidos, lo que nos indica la existencia de sitios básicos. Confirmando la co-existencia de una dualidad de sitios ácido-base, dicha co-existencia se incrementa en la mezcla de óxidos de  $TiO_2-ZrO_2$ .

Esta dualidad sitios, son importantes ya que favorecen la obtención de acetona y éter en la reacción de 2-propanol. Es importante mencionar que las condiciones de reacción fueron importantes para favorecer la producción de éter. Cambiando las condiciones de reacciones de los sólidos de  $TiO_2-ZrO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  se produjo una selectividad a acetona y propeno, afectando por tanto la producción de éter

En la reacción fotocatalítica los materiales de  $TiO_2-ZrO_2$  también presentaron buena degradación, en especial la muestra  $TiO_2-ZrO_2$  (50-50) calcinada a  $600^\circ C$ , debido quizás a la formación  $TiOZrO_4$  con un tiempo de vida media de 23 minutos.



En este mismo catalizador calcinado a 400°C la actividad es aproximadamente el doble, a esta temperatura el sólido es amorfo desfavoreciendo la foto actividad. En las mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90,10) y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (10,90) calcinadas a 400°C la actividad foto catalítica es buena con un tiempo de vida media de 24 minutos aproximadamente.

# **Bibliografía**

**Bibliografía**

1. H. Matsuhaschi, M. Hinio, K. Arata, **Applied Catalysis**, 59 (1990) 203.
2. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, "**New Solid Acids and Bases**", Elsevier (1989)
3. C. Contescu, V.T. Popa, J.B. Miller, E. I. Ko, J. A. Schwarz, **J. Catal.**, 244, (1995) 157.
4. S. Damyanova and J. L. Fierro. **Appl. Catal. A: General** 144(1996) 59-77.
5. E. Muñoz, J. L. Boldu, E. Andrade, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez. **J. Am. Ceram. Soc.** 84 (2001) 392.
6. J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gómez. **J. Phys. Chem. B.** 105 (2001) 9692.
7. E. P. Parry, **J. Catalysis** 2 (1963), 371-379
8. K. Nowinska, R. Fiedorow, J. Adamiec, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 87 (1991) 749.
9. C. Rocchiccioli- Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J. M. Tatibouet, **J. Catal.**, 126 (1990) 591.
10. a) G. Y. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, M. N. Timofeeva, S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, **Kinet. Katal.**, 31 (1990) 1017. b) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, **Appl. Catal. A: General** 222 (2001) 63
11. A. F. Wells, "**Structural inorganic chemistry**"; University Press; (1975).
12. B. Denuse, P. A. Sneed, **Appl. Catal.** 28 (1986) 235.
13. P. J. Moles, **J. Adhesión Sci. Technol.** 6 (1992) 61.
14. F. Farnworth, S. L. Jones, I. McAlpine, "**Speciality Inorganic Chemicals**", Special Publication 40, Royal Society of Chemistry, London 19
15. D. Tichit, D. El Alami, F. Figueras, **Appl. Catal. A General** 145 (1996) 195.
16. H. D. Burton, **Commun Am. Cer. Soc.** (1984) C-168.
17. P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. M. Ross, **Appl. Catal.** 57 (1990) 127.
18. D. A. Ward, E. I. Ko, **Chem. Mater.** 5 (1993) 956.
19. G. Teufer, **Acta Cryst.** 15 (1962) 1187-
20. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, A. Sekulic, **J. Mol. Struct.** 408/409 (1997) 391.

21. G. Stefanic, S. Popovic, S. Music, *Mater. Lett.* 36 (1998) 240.
22. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, B. Grzeta, A. Sekulic, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 879.
23. G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, B. Grzeta, A. Sekulic, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 879.
24. H. C. Wang, K.-L. Lin, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2501.
25. N. B. Jackson and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, 101 (1986) 90.
26. K. Maruya, T. Maehashi, T. Haraoka, S. Narui, K. Domen and T. Onishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1494.
27. M. Ye and J. G. Eckerdt, *J. Catal.*, 87 (1984) 381
28. W. B. Johnson and J. G. Eckerdt, *J. Catal.*, 126 (1990) 146
29. K. Domen, J. Kondo, K. Maruya and T. Onishi, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 127
30. Y. Nakano, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *J. Catal.*, 80 (1983) 307
- G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong and K. S. Chan, *Appl. Catal. A:General.*, 145 (1996) 267.
31. Zhentao Fen, Walter S. Postula, Aydin Akgerman, Rayford G. Anthony *Incl. Eng. Res* 34(1995) 78.
32. Helena Teterycz a, Roman Klimkiewicz b , Marek Łaniecki *Appl. Catal. A: General* xxx (2003) xxx-xxx
33. Konstantin Pokrovki, Kyyerong Taek Jung, A. T. Bell. *Langmuir* 17(2001)41297.
34. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos *Appl. A: General* 171(1998) 13.
35. T. López, J. Navarrete, R., Gomez, O. Novarro, F. Figeras, H. Armendariz *Appl. Catal. A: General* 125 (1995) 217.
36. P.D.L. Mercera. J. G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R. H. Ross c *Appl. Catal* 57(1990)127.
37. F. Adar. *J. Am. Ceram. Soc.* 65(1982) 284.
38. Ronald C. Garvie, P. S. Nicholson . *J. Am. Ceram. Soc.* 55(6) (1972) 303.
39. D. Bianchi, T. Chafik, Mohamed Khalfallah. . *Appl. Catal. A: General* 1132. (1995) 89.
40. H:K: Mishira, KM. Parida *Appl. Catal A: General* 224(2002) 179.
41. C. R. Vera, J. M. Parera *J. Catal.* 165(1997)254

- 42 A. A. M. Ali, M.I. Zaki. *Thermochimica Acta* 336 (1999) 17
43. - A. E. meline, G. V. Kataeva, A. S. Litke, Aida V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, N. Serpone. *Langmuir* 14 (1998)5011
- 44 C.L. Pang H. Raza, S.A. Haycock, G. Thornyon. *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000)233.
- 45 Y. Shimizu, T. Okamoto, Y. Takao. M. Egashira. *J. Mol Catal. A Chem* 155(2000)183
- 46 M. Burgos, M. Langlet. *J. Sol-Gel Sci. and Technology* 16(1999)267
- 47 M. Ivanda, S. Misic, S. Popovic M. Gotic. *J. Mol. Structure* 48-481(1999)645.
- 48 W. Xu , D. Raftery. *J. Pphys. Chem. B.* 105(2001) 4343.
- 49 .P. A. Connor, Kevin D. Dobson, J. McQuillan. *Langmuir* 15(1999) 2402
- 50 C. Domínguez, J. García, M. A. Pedraz, A. Torres, M.A. Gaán. *Catal Today* 40(1998) 85.
- 51 V.N. Parnom *Catal.. Today* 39(1997)137.
- 52 R. L. Pozzo, Moguel A. Baltanás, A. E. Cassano *Catal. Today.*39 (1997) 219
- 53 L.N. Martyanov, E. N. Savinov. *Catal Today* 39 (1997) 197
- 54 A. V Vorontsv, En. Savinov, GB, Barannik, V,N. Troitsky, V.N, Parmon. *Catal today* 29 (1997) 207
- 55 Sholomo Gershuni, N. Itzhak, J. Rabani. *Langmuir* 15(1999) 1141
- 56 E. V. Stefanovich, T- N. Truong *Chem. Phys. Letters.* 299(1999)623
- 57 M. Lewandowski, D.F. Ollis . *Appli. Catal. B: Environmental* xxx (2003) xxx-xxx
- 58 Wonyong Cho, Joung Yun Ko, Hyunwoong Park, Jong Shik Chung *Appl Catal. B: Environmental* 31 (2001) 209-220
- 59 D.V. Kozlov , E.A. Paukshtis, E.N. Savinov *Appl. Catal. B: Environmental* 24 (2000) L7-L12
- 60 J. Raskó, T. Kecskés, and J. Kiss *J. Catal.* 224 (2004) 261-268
- 61 Al. V. Vorontsov, E. V. Savinov, L. Davydov, P. G. Smirniotis *Appl.Catal. B: Environmental* 32 (2001) 11-24
- 62 J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman *Appl.,Catal. B: Environmental* 37 (2002) 331-338
- 63 E. Piera, J. A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral . *Catal. Today* 76 (2002) 259-270
- 64 A. J. Maira, J. M. Coronado, V. Augugliaro, K. L. Yeung, J. C. Conesa, J. Soria *J. Catal.* 202, 413- 420 (2001)

- 65 E. P. Reddy, T. C. Rojas, A. Fernández Biswajit Chowdhury Benjaram M. Reddy\* *Langmuir* 2000, 16, 4217-4221
- 66 F. Chiker, J. Nogier, J.L. Bonardet *Catal. Today* 78 (2003) 139-147
- 66 M. Á. Centeno, I. Carrizosa, J. A. Odriozola *Appl. Catal. A: General* 8525 (2003) 1
- 67 Wang Yu-de, Ma Chun-lai, Sun Xiao-dan, Li Heng-de *Appl. Catal. A: General* 8522 (2003) 1
- 68 B. Grzybowska, J. S<sup>3</sup>oczynski, R. Grabowski, K. Samson, Gressel, K. Wcis<sup>3</sup>o, L. Gengembre, Y. Barbaux *Appl. Catal. A: General* 230 (2002) 1-10
- 69 Liu Xiaodong, Du Zongjie, Yang Kelian *Appl. Catal. B: Environmental* 40 (2003) 253
- 70 F. Pinzari, P. Ascarelli, E. Cappelli, R. Giorgi, S. Turtu`H. Zou, Y. S. Lin *Appl. Catal. A: General* (2004).
- 71 Gianmario Martra \_ *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 275.
- 72 X. Wang, M.V. Landau, H. Rotter, L. Vradman, A. Wolfson, A. Erenburg *J. Catal* (20004)
- 73 >D. Das, H:K Mishra, A.K Dalai, K.M. Parida *Appl. Catal A: General* 243(2003) 271
- 74 Y. M. Wang, S. Wen Liu, M. K. Lü, S. F. Wang, F. Gu., X. Zhou Gai, X. P. Cui, J. Pan. *J. Mol. Catal A: Chem* 215 (2004) 137.
- 75 Dongsen Mao a, Qingling Chen, Guanzhong Lu *Appl. Catal. A: General* 244 (2003) 273.
- 76 D. Das, H.K. Mishra, A.K. Dalai, K.M. Parida *Appl. Catal. A: General* 243 (2003) 271.
- 77 J. Wu, C. Cheng, C. Ay, I. Wang *J. Catal.* 87 (1984) 98.
- 78 B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, Y. Yamada, Q. Xu, T. Kobayashi. *Appl. Catal. A: General* 228 (2002) 269.
- 79 Y. Habuta, N. Narishige, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa. *Catal. Today* 78 (2003) 131.
- 80 J. Wu, C. Chung, C. Ay, I. Wang *J. Catal.* 87(1984)98
- 81 K. Arata, H. Sawamura *Bull. Chem. Soc. Japan.* 48(11) (1975) 3377.
- 82 LM. Vcaligi, D. Gazzoli, E., Incocciati, R. Dragone. *Sol.State Ionic.* 101(1997)597| 1

- 83 M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, *Langmuir* 17(2001)768.
- 84 L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 35.
- 85 L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 35.
- 86 O. Lev, *Analyt. Chem.* 67(1) (1995) 22<sup>a</sup>
- 87 J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- 88 J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Crystalline Solids* 70 (1985) 301.
- 89 D. P. Partlow and B. E. Yoldas, *J. Non-Crystalline Solids* 46 (1981) 153.
- 90 H. Schmidt, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 51.
- 91 J. Livage, *Chem. Sci.* 28 (1988) 9.
- 92 E. Matijevic, *Langmuir* 2 (1986) 12.
- 93 E. Matijevic, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics (J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, eds ), Wiley, New York, 1988, pp. 429.
- 94 E. Matijevic, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics (D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich, eds ), Wiley, New York, 1992, pp. 257.
- 95 R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.
- 96 C. Pierre, *Ceram. Bull.* 70 (1991) 1281.
- 97 D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, London, 1978.
- 98 R. C. Mehrotra, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 1.
- 99 M. Guglielmi and G. Carturan, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 16.
- 100 J. Livage, M. Henry and C. Sánchez, *Sol. State Chem.*, 18 (1988) 259.
- 101 C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 65.
- 102 B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1087.
- 103 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierroti, J. Roquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- 104 S. J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1982).
- 105 K. K. Unger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), "Characterization of Porous Solids", Elsevier, Amsterdam (1988).

- 106 F. Rodríguez-Reinoso, J. Roquerol, K.S.W. Sing, K. K. Unger (Eds.), *"Characterization of Porous Solids II"*, Elsevier, Amsterdam (1991).
- 107 S.J. Gregg, K.S. W. Sing "Adsorption, Surface Area and Porosity" second edition, Academic Press, inc. London 1982.
- 108 B. D. Cullity, *"Elements of X-Ray Diffraction"*, Addison-Wesley Publishing Company, Segunda Edición, (1978).
- 109 H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-119.
- 110 M. Ali, M. I. Zaki, *Thermochemica Acta* 336 (1999) 17.
- 111 M. Guisnet, in *Catalysis by Acids and bases*, B. Imelik et al (editors) 1985 Elsevier, pp. 283
- 112 P. Sikes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Longman Group Ltd., 1981, pag. 240
- 113 Photocatalytic treatment of VOCs in gaseous emissions, success and limitations. The third International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Orlando, Florida, USA. Sep 23-26, 1997
- 114 Alberici. R.M.; Leao. D.D. and Jardim. W.F. Destruction of inhalational anesthetics using TiO<sub>2</sub>/UV. The third International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Orlando, Florida, USA. Sep 23-26, 1997.
- 115 Photocatalysis, Riedel, Dordrecht, Netherlands, 1986
- 116 Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H., (eds.), TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, N.Y., (1994).
- 117 Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., *Environ.Sci.Technol.*, 25, 1522 (1991)  
Pelizzetti, E., and Serpone, N., (eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Riedel, Dordrecht, Netherlands, 1986
- 118 Pelizzetti, E., and Serpone, N., (eds.), *Homogeneous and Heterogeneous*
- 119 M. E. Brown, in *"Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications"*. London Chapman and Hall New York 1988.
- 120 M. I. Pope and M. D. Judd, in *"Differential Thermal Analysis"*, Heyden, London, 1977.
- 121 Y. Saito, P. Nam Cook, H. Niiyama, and E. Echigoya., *J. Catal.*, 95 (1985) 49.



- 122 J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Mol. Catal.*, **64** (1991) 349.
- 123 P. Berteau, B. Delmon, *Catalysis Today* **5** (1989) 121
- 124 P. Berteau, M. Ruwet, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 859
- 125 J. M. G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *Chem. Phys.*, **1** (1999) 3369.
- 126 Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, V. Solinas, G. Leofanti, M. Padovan, G. Messina, R. Mansani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (18) (1995) 3263.
- 127 R. Srinivasan, M. B. Harris, S. F. Simpson, R. J. De Angelis, B. H. Davis, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 787; R. Srinivasan, D. Taulbee, B. H. Davis, *Catal. Lett.* **9** (1991) 1..
- 128 J. Roquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K. K. Unger (Eds.), *"Characterization of Porous Solids III"*, Elsevier, Amsterdam (1994).
- 129 G. Busca, G. Martra, A.Z. Zecchina. *Catal. Today* **56** (2000)361.
- 130 J. M. Stencel. " *Raman Spectroscopy for Catalysis*". Van Nostrand Reinhold. New York 1990.
- 131 M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knözinger *Langmuir* **14** (1998) 3019.
- 132 M. Ivanda, S. Music, S. Popovic, M. Gotic. *J. Mol. Struc.* **408**(1999) 645.
- 133 V. Augugliro, A. Blanco Prevot, V. Lodd, G. Marci. L. Palmisano, E. Pramauro y M. Schiavello. *Res. Chem Intermed* **26** (2000) 413.
- 134 M. Ali, M. I. Zaki, *Thermochimica Acta* **336** (1999) 17.
- 135 R. Srinivasan, M. B. Harris, S. F. Simpson, R. J. De Angelis, B. H. Davis, *J. Mater. Res.* **3** (1988) 787; R. Srinivasan, D. Taulbee, B. H. Davis, *Catal. Lett.* **9** (1991) 1.
- 136 17.- Feth, M. P.; Weber, A.; Merkle, R.; Reinohl, U.; Bertagnolli, H. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 298, 43.
- 137 Reddy, E. P.; Rojas, T. .C.; Fernández, A.; Chowdhury, B.; Reddy, B. M. *Langmuir* **2000**, 16, 4217.
- 138 P. Bordet, A. McHale, A. Santoro, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.* **64** (1986) 30.
- 139 M. Andrianainarivelo, R.J.O. Corrin, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **7**(1997) 279

- 140 R.A. Young, P. Desai, *Arch. Nauki Mat.* **10** (1989) 71.
- 141 P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hasting, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 79.
- 142 E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.* **14** (1981) 157.
- 143 38. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, *J. Solid State Chem.* **135** (1998) 28.
- 144 M.E. Manriquez, T. López, D.H. Aguilar D.H., Quintana P., in "Emerging Fields in Sol-Gel, Ed. Kluwer Acad. Pub.Inc. Norweel, MA, USA (in press).
- 145 Science and Technology Materials", T. Lopez, D. Avnir, M. Aegerter, "Emerging Fields in Sol-Gel Ed. Kluwer Acad. Pub.Inc. Norweel, MA, USA (in press).
- 146 A. Siggel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **582** (1990) 93.
- 147 J.C. Slater., *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2*, Mc. Graw Hill, 1965, p. 55.
- 148 M.K. Jain, M.C. Bhatnagar, G.L. Sharma, *Sensors and Actuators* **55** (1999) 180.
- 149 M. Stubicar, V. Bermanec, N. Stubicar, D. Kudrnovsky, D. Krumes, *J. Alloys and Comp.* **316**(2001) 316.
- 150 L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, *J. Alloys and Comp.* **335** (2002) 290.
- 151 McHale, A. E.; Roth, R. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66, C-18.
- 152 McHale, A. E.; Roth, R. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 827.
- 153 Bannister, M. J., Barnes, J. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, C-269.
- 154 Park, Y. *Mat. Lett.* **1999**, 38, 313.
- 155 Xu, J.; Lind, C.; Wilkinson, A. P.; Pattanaik, S. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3347.
- 156 Xu, Q.; Anderson, M. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 2093.
- 157 PDF card No. 34-0415 Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, USA (2000).
- 158 R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Appl. Catal. B* **38** (2002) 61.
- 159 S.Y. Lai, W. Pan , Ng.C. Fai, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 207.
- 160 M. Ivanda, Music, S. Popovic, M. Gotic, *J Molr Struct.* **480-481**, (1999). 645
- 161 Yingchun Zhu, Tiao Liu, Chuanxian Ding. *J. Mater. Res* **14**, 442 (1999).
- 162 Y. M. Wang, S. W. Liu, M. K. Lu, S. F. Wang, F. Gu. X. Z. Gai, X. P. Cui, J. Pan *J. Mol. Catal. A. Chemical* **215**(2004) 137.

- 163 G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, A. Sekulic, **J. Mol. Struct.** **408**, 391 (1997)
- 164 Jung-Chung Wu, Cung-Sun Chung, Ching-Lan Ay, and Ikai Wang, **J. Catal.** **87**,98-107 (1984).
- 165 G. Stefanic, S Music, S. Popovic, A. Sekulic. **J. Mol. Struc.** **408**(1997) 391.
- 166 Tanabe, K., Sumiyoshi, T., and Shibata, K., **Bull Chem Soc. Jpn** **47**(5), 1064(1974).
- 167 H. Zou, Y.S. Lin. **Appl. Catal A.General** (2004)en inpresión.
- 168 H. Zou, Y.S. Lin. **Appl. Catal. A: General** in press (2004)
- 169 D. Das, H.K. Mishra, A.K. Dalai, K. M. Parida. **Appl. Catal A: General** **243**(2003)271.
- 170 R. Barthos, F. Lónyi, J. Engelhardt, J. Valyon, **Topics in Catal.** **10**(2000)79.
- 171 D. J. Suh ,T. J. Park, **Chem. Mater.** **14**(2002)1452.
- 172 G. Martra, **Appl. Catal. A : General** **200**(2000)275.
- 173 M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas J.R. Ruiz, F. J. Urbano, **Appl. Catal. A: General** **244**(2003) 207.
- 174 K. PoKrovski, K. T. Jung. A. T. Bell, **Langmuir** **17** (2001) 4297.
- 175 B. Shi, B. H. Davis, **J. Catal.** **157**(1995)359.
- 176 V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, **Catal. Today** **63** (2000) 53.
- 177 P. Berteau, M. Ruwet, B. Delmon, **Bull. Soc Chim. Belg.** **94** (1985) 11.