

# **INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACION**

**Síntesis y caracterización de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado para su  
aplicación en reacciones fotoasistidas en la descomposición de  
 $\text{NO}_x$  y  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN:**

**METALURGIA Y MATERIALES**

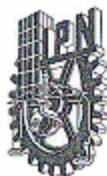
**P R E S E N T A**

**ROSALVA I. CARRERA LOPEZ**

**Directores: Dr. Salvador Castillo Cervantes**

**Dra. Elsa Miriam Arce Estrada**





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 11 del mes de Octubre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TiO<sub>2</sub> NANOESTRUCTURADO PARA SU APLICACIÓN EN REACCIONES FOTOASISTIDAS, EN LA DESCOMPOSICIÓN DE NO<sub>x</sub> Y CH<sub>3</sub>CHO"

Presentada por el alumno:

CARRERA  
Apellido paterno

LÓPEZ  
Apellido materno

ROSALVA INMACULADA  
Nombre(s)

Con registro: 

B	0	3	1	2	7	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS  
DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES

DRA. FLORENCIA MARIANA MORAN PINEDA

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

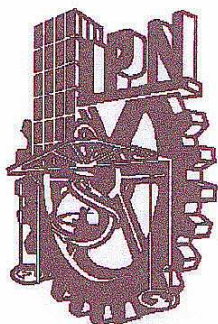
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

EL DIRECTOR DE TESIS  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE-ESTRADA

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México; D.F. 24 del mes de Noviembre del año 2008, el (la) que suscribe Rosalva Inmaculada Carrera López alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales Con número de registro B031273, adscrito (a) a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (a) Dr Salvador Castillo Cervantes y Dra Elsa Miriam Arce Estrada y cede los derechos del trabajo intitulado "Síntesis y Caracterización de TiO<sub>2</sub> Nanoestructurado para su Aplicación en Reacciones Fotoasistidas, en la Descomposición de NO<sub>x</sub> y CH<sub>3</sub>CHO" "Al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: rcarrera@ipn.mx  
Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M en C Rosalva Inmaculada Carrera López  
NOMBRE Y FIRMA

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Instituto Politécnico Nacional**

**Por forjar gente capaz de alcanzar metas a base de trabajo y  
disciplina**

**A la Secretaría Académica del Instituto Politécnico Nacional**

**Por la licencia con goce de sueldo que me otorgó a través del  
Comité Técnico de Prestaciones a Becarios Nacionales e  
Internacionales para la realización de  
estudios de posgrado**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me  
concedió para efectuar estudios de posgrado**

**Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades otorgadas para  
la realización del presente trabajo en el Programa de Ingeniería  
Molecular e Instalaciones del Laboratorio de  
Fisicoquímica de Gases**



## **A mis directores de Tesis**

**Dr. Salvador Castillo Cervantes**

**Dra. Elsa Miriam Arce Estrada**

**Por sus valiosos conocimientos, continuo apoyo, paciencia y asesoramiento en el desarrollo de esta investigación.**

**Mi sincero agradecimiento a los integrantes de la comisión revisora de Tesis:**

**Dr. Salvador Castillo Cervantes**

**Dra. Elsa Miiriam Arce Estrada**

**Dra. Florencia Marina Moran Pineda**

**Dr. Jorge Roberto Vargas García**

**Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas**

**Dra. Lucía Tellez Jurado**

**Por enriquecer el borrador de este trabajo.**

**Un reconocimiento especial a los doctores:**

**Dr. Tobias Noel Nava Entzana**

**Dr. Juan Navarrete Bolaños**

**Dra. Lucía Diaz Barriga**

**Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre**

**Por su colaboración y profesionalismo en el soporte técnico de este trabajo.**

## **Dedicatorias**

**Gracias a esa Fuerza y Luz llamada “Jesús” por ser el motor de mi vida**

**Solo ÉL lo sabe....**

**A mis Padres**

**Ellos me han dedicado lo más hermoso de su vida**

**¡Gracias por su ejemplo!**

**A mis hermanos y sobrinos**

**Con todo cariño**

**A mis amigos**

**Por su apoyo e incondicional amistad**

## Índice

	Pag.
Lista de figuras	iii
Lista de tablas	v
<b>RESUMEN</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	viii
<b>I INTRODUCCION</b>	1
<b>II ESTADO DEL ARTE EN LA FOTOCATÁLISIS DEL TiO<sub>2</sub></b>	4
2.1 Fotocatálisis del TiO <sub>2</sub>	4
2.2 Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub>	5
2.3 Métodos de preparación del TiO <sub>2</sub>	6
2.4 Efecto del método de preparación del TiO <sub>2</sub>	9
2.5 Mecanismo de la fotocatálisis en la degradación de los contaminantes	10
2.6 Mineralización fotocatalítica de los contaminantes orgánicos	13
2.6.1 Fotodescomposición de NO <sub>x</sub>	14
2.6.2 Mecanismo de la fotodescomposición de NO <sub>x</sub>	15
2.6.3 Fotodescomposición de CH <sub>3</sub> CHO	16
2.6.4 Mecanismo de fotodescomposición de CH <sub>3</sub> CHO	17
<b>III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	21
3.1 Preparación de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel	21
3.2 Caracterización de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	23
3.2.1 Volumen de poro y distribución de tamaño de poro por adsorción y desorción de N <sub>2</sub> y área superficial específica por el método (BET)	24
3.2.2 Composición cualitativa y cuantitativa por difracción de rayos X (DRX) y análisis Rietveld	24
3.2.3 Banda de energía prohibida por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	24
3.2.4 Tamaño de cristal por microscopía electrónica de transmisión (MET)	25
3.2.5 Grupos funcionales presentes por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	25
3.3 Pruebas de actividad fotocatalítica	26
3.3.1 Evaluación fotocatalítica en la descomposición de NO <sub>x</sub>	27
3.3.2 Evaluación fotocatalítica en la descomposición de CH <sub>3</sub> CHO	27

<b>IV RESULTADOS Y DISCUSION</b>	29
4.1 Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol gel	29
4.1.1 Isotermas de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	30
4.1.2 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	33
4.2 Efectos de la temperatura de calcinación y el tamaño de cristal sobre la composición de fase de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol gel	34
4.3 Banda de energía prohibida de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	45
4.3.1 Efecto del tamaño de cristal sobre el valor de energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	47
4.4 Efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de cristal de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	49
4.4.1 Determinación de las zonas de anatasa, broquita y rutilo en los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	54
4.5 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la presencia de iones hidroxilo en la superficie de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	57
4.6 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel en la descomposición de NO <sub>x</sub>	61
4.6.1 Efecto de las propiedades fotoquímicas de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de NO <sub>x</sub>	67
4.6.2 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de NO <sub>x</sub>	68
4.7 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel en la descomposición de acetaldehído CH <sub>3</sub> CHO	71
4.7.1 Efecto de la fotoquímica de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de CH <sub>3</sub> CHO	73
4.7.2 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de CH <sub>3</sub> CHO	74
<b>CONCLUSIONES</b>	75
<b>RECOMENDACIONES</b>	76
<b>REFERENCIAS</b>	77
<b>ANEXOS</b>	88
Anexo A1	88
Anexo A2	89
Anexo A3	91
Anexo A4	100
Anexo A5	103

## Lista de figuras

		Pag.
Figura 1	Aplicaciones del TiO <sub>2</sub> mediante reacciones fotoasistidas	4
Figura 2	Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> (a) broquita (b) anatasa (c) rutilo	5
Figura 3	Preparación del TiO <sub>2</sub> mediante el proceso sol-gel	7
Figura 4	Diagrama de energía de la banda prohibida; la formación de los huecos (h <sup>+</sup> ) y los electrones (e <sup>-</sup> ), después de una irradiación de luz UV de una superficie semiconductor	11
Figura 5	Esquema del reactor para la síntesis de catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	21
Figura 6	Diagrama de síntesis de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	22
Figura 7	Esquema del sistema experimental para las pruebas de actividad fotocatalítica	26
Figura 8	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -P-200°C y TiO <sub>2</sub> -P-500°C	31
Figura 9	Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -E-200°C y TiO <sub>2</sub> -E-500°C	31
Figura 10	Distribución del tamaño de poro de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -P-200°C y TiO <sub>2</sub> -P-500°C	33
Figura 11	Distribución del tamaño de poro de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -E-200°C y TiO <sub>2</sub> -E-500°C	34
Figura 12	Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -P-200°C y TiO <sub>2</sub> -P-500°C	35
Figura 13	Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -E-200°C y TiO <sub>2</sub> -E-500°C	35
Figura 14	Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200°C. Las marcas de arriba corresponden a anatasa y las de abajo a broquita	39
Figura 15	Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500°C. Las marcas de arriba corresponden a anatasa; las del centro a broquita y las de abajo a rutilo	40
Figura 16	Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200°C; las marcas de arriba corresponden a anatasa, y las de abajo a broquita	41
Figura 17	Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500°C; las marcas de arriba corresponden a anatasa y las de abajo a broquita	42
Figura 18	Relaciones de estabilidad del TiO <sub>2</sub>	43
Figura 19	Espectros UV- Vis de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -P-200°C y TiO <sub>2</sub> -P-500°C	46
Figura 20	Espectros UV- Vis de los catalizadores TiO <sub>2</sub> -E-200°C y TiO <sub>2</sub> -E-500°C	46
Figura 21	Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200 °C	50
Figura 21A	Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200 °C	50
Figura 22	Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200 °C	51
Figura 22A	Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200 °C	51
Figura 23	Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500 °C	52
Figura 23A	Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500 °C	52
Figura 24	Micrografía del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500 °C	53
Figura 24A	Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500 °C	53



Figura 25	Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200°C	54
Figura 26	Zonas de las fases anatasa, broquita y rutilo del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500°C	55
Figura 27	Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200°C	55
Figura 28	Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500°C	56
Figura 29	Espectro FTIR del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200 °C	58
Figura 30	Espectro FTIR del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500 °C	58
Figura 31	Espectro FTIR del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200 °C	59
Figura 32	Espectro FTIR del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500 °C	59
Figura 33	Deshidroxilación de la superficie del TiO <sub>2</sub>	60
Figura 34	Evaluación fotocatalítica de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> en la descomposición de NO en función del tiempo de reacción, con NO=10±1	62
Figura 35	Evaluación fotocatalítica de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> , en la descomposición de NO en función del tiempo de reacción, con NO=50±2	62
Figura 36	Selectividad para la formación de NO <sub>2</sub> en la descomposición de NO los catalizadores de TiO <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, con NO=10±1	65
Figura 37	Selectividad para la formación de NO <sub>2</sub> en la descomposición de NO de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, con NO=50±2	65
Figura 38	Reacción de oxidación fotocatalítica del NO	66
Figura 39	Evaluación fotocatalítica de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> , en la descomposición de CH <sub>3</sub> CHO en función del tiempo de reacción	72
Figura 40	Selectividad para la formación de CO <sub>2</sub> en la descomposición de CH <sub>3</sub> CHO de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> en función del tiempo de reacción	72
Figura A.3.1	Tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC	94
Figura A.3.2	Tipos de lazos de histéresis	96

## Lista de tablas

		Pag.
Tabla 1	Catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	23
Tabla 2	Áreas superficiales, volumen y tamaño de poro de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel	29
Tabla 3	Valores de la constante de equilibrio de adsorción "C" de acuerdo al modelo BET, para cada una de las isotermas de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel	32
Tabla 4	Variación de la posición 2θ con la temperatura de calcinación de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	36
Tabla 5	Coordenadas atómicas fraccionales de broquita. Grupo espacial Pbc <sub>a</sub>	37
Tabla 6	Coordenadas atómicas fraccionales de anatasa. Grupo espacial I4 <sub>1</sub> /amd	37
Tabla 7	Coordenadas atómicas fraccionales de rutilo. Grupo espacial P4 <sub>2</sub> /mnm	38
Tabla 8	Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-200°C	39
Tabla 9	Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO <sub>2</sub> -P-500°C	40
Tabla 10	Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-200°C	41
Tabla 11	Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO <sub>2</sub> -E-500°C	42
Tabla 12	Relación entre el tamaño de cristal de Scherrer y la composición de fase de los catalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel	44
Tabla 13	Energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) calculada en electrón-volts de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel	47
Tabla 14	Tamaño de cristal de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel determinados por MET	49
Tabla 15	Determinación de las zonas de anatasa, broquita y rutilo en los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel	56
Tabla 16	Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel a 25°C	57
Tabla 17	Conversión fotocatalítica de NO a los 150 minutos de reacción de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sol-gel	61
Tabla 18	Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sol-gel de TiO <sub>2</sub> sobre su actividad fotocatalítica	70
Tabla A.1.1	Aplicaciones selectas de la fotocatalisis	88

Tabla A.2.1	Fotodegradación del semiconductor de TiO <sub>2</sub> en compuestos nitrogenados	89
Tabla A.2.2	Fotodegradación del semiconductor de TiO <sub>2</sub> en aromáticos clorados	89
Tabla A.2.3	Fotodegradación del semiconductor de TiO <sub>2</sub> en alifáticos clorados y compuestos olefínicos	90
Tabla A.2.4	Fotodegradación del semiconductor de TiO <sub>2</sub> en hidrocarburos, ácidos carboxílicos, alcoholes, halocarbonos y compuestos de heteroátomos	90
Tabla A.3.1	Diferencias entre la adsorción de tipo física y química	92
Tabla A.3.2	Clasificación de tamaño y tipo de poros	98
Tabla A.4.1	Valores de la posición 2θ para la anatasa	100
Tabla A.4.2	Valores de la posición 2θ para la broquita	101
Tabla A.4.3	Valores de la posición 2θ para el rutilo	102
Tabla A.5.1	Valores de las distancias interplanares para la anatasa	103
Tabla A.5.2	Valores de las distancias interplanares para la broquita	104
Tabla A.5.3	Valores de las distancias interplanares para el rutilo	105

## RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron polvos de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, para su aplicación como catalizadores en la descomposición de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO), mediante reacciones fotoasistidas a nivel de micro reacción en una celda *in situ* y a nivel de cámaras aisladas con asistencia de luz UV. Los catalizadores de TiO<sub>2</sub> en polvo sintetizados por el método sol-gel (pH=2, con una relación alcóxido/H<sub>2</sub>O en exceso) y calcinados a 200 y 500°C, se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y área superficial BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Su actividad fotocatalítica se evaluó en la descomposición de NO<sub>x</sub> y de acetaldehído, obteniéndose los valores correspondientes a conversión y selectividad. Se obtuvieron polvos de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado del orden de hasta 7 nm de tamaño de cristal, con abundancia y pureza de fase anatasa en combinación con broquita a baja temperatura y con una alta área superficial (> 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), cuando el catalizador se calcinó a 200°C. También se determinó que como consecuencia de los cambios de textura y morfología en los materiales sintetizados, se modificó la banda de energía prohibida, así como la presencia de los grupos OH de su superficie, factores que de igual manera inciden sobre la actividad fotocatalítica. Los catalizadores sol-gel calcinados a baja temperatura (200°C), fueron los que presentaron una mayor eficiencia fotocatalítica en la descomposición de NO<sub>x</sub> (89%, con NO=10±1 ppm) y fueron también los menos selectivos para la formación de NO<sub>2</sub>. Además presentaron una mayor actividad en la fotodescomposición de acetaldehído (96.4%), con una alta selectividad a la formación de CO<sub>2</sub>. Los resultados de actividad y selectividad mostrados por los catalizadores sol-gel, los posiciona para su uso como un sistema alternativo y complementario en el control de este tipo de contaminantes, tanto en medios abiertos como confinados, de tal manera que pueden operar con una alta eficiencia con la asistencia de luz UV (365-UV).

## ABSTRACT

In this research project, nanostructured TiO<sub>2</sub> powders are proposed for their application as catalysts in the decomposition of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) through photoassisted reactions at both microreaction (in an *in situ* cell) and isolated chamber levels by UV light.

The powdered TiO<sub>2</sub> catalysts, synthesized by the sol-gel method (pH = 2, alcoxide/H<sub>2</sub>O excess ratio) and calcined at 200 and 500°C, were characterized by the following techniques: N<sub>2</sub> adsorption-desorption and BET surface area, X-ray diffraction (XRD), UV-VIS Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Their photocatalytic activity was evaluated in the decomposition of NO<sub>x</sub> and acetaldehyde, obtaining the information concerning the conversion and selectivity.

By means of the synthesis method mentioned above, nanostructured TiO<sub>2</sub> powders were obtained with crystal sizes up to 7 nm; such materials present a high proportion and purity of the anatase phase combined with brookite at low temperature. The sol-gel catalysts that show the highest surface areas (> 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) are those calcined at 200°C. Likewise, as a consequence of the textural and morphologic changes in the synthesized materials, both the band gap and the presence of surface OH groups were modified; the aforesaid factors also exert an effect on the photocatalytic activity.

The sol-gel catalysts calcined at low temperature (200°C) show the highest photocatalytic performance in the NO<sub>x</sub> decomposition (89%, with NO=10±1 ppm); in addition, these catalysts are the least selective towards the NO<sub>2</sub> formation. On the other hand, these materials also present the highest activity in the photodecomposition of acetaldehyde (96.4%), with a high selectivity towards the CO<sub>2</sub> formation. The activity and selectivity results, and the high performance obtained by using UV light (365-nm) with these sol-gel catalysts place them as an alternative and complementary system to control the contaminants studied in this work in both indoor and outdoor spaces.



## I INTRODUCCION

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) o titania, es en la actualidad uno de los materiales que mayor impacto tiene en la catálisis en general, tanto en su uso como soporte, o como catalizador. Su importancia como fotocatalizador se ha incrementado en los últimos años, no obstante que sus aplicaciones en la purificación del agua por medios fotoelectroquímicos se remontan a la década de 1970 <sup>[1]</sup>. Las investigaciones realizadas posteriormente se han enfocado a su uso como material semiconductor en reacciones fotoasistidas debido a sus propiedades redox, en procesos de purificación del agua y del aire, desodorización y auto-limpieza, entre otras <sup>[2,3]</sup>.

Dentro del campo de la catálisis ambiental el TiO<sub>2</sub> ha mostrado excelentes resultados en la descomposición o mineralización de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, COV's, asistida por luz UV y se ha demostrado que su actividad fotocatalítica depende fuertemente de sus propiedades fisicoquímicas tales como fases cristalinas, área superficial, tamaño de cristal y grado de hidroxilación, entre otras <sup>[4-6]</sup>.

El grupo de Anpo <sup>[7]</sup> considera que la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> (anatasa-rutilo-broquita), es la que tiene mayor influencia sobre la actividad fotocatalítica, en especial la proporción y estabilidad de la fase anatasa, fundamentado en el hecho de que presenta una menor velocidad de recombinación del par hueco-electrón en comparación con la fase rutilo.

Otros grupos de investigación han relacionado la mayor actividad del TiO<sub>2</sub> con el tamaño del cristal, y en casos específicos con el tamaño nanométrico de la anatasa, que también está relacionado con el cambio en la energía de su banda prohibida (E<sub>g</sub>), lo cual condiciona el intervalo de luz UV al cual operará. Por ejemplo, el TiO<sub>2</sub> comercial con una energía de banda prohibida de 3.2 eV, opera con una longitud de onda (λ) de 388 nm, y aproximadamente sólo del 4 al 5% de la luz del espectro de energía solar está en el intervalo de 280 y 400 nm. La región de luz UV-visible está en el intervalo entre 400 y 700 nm, lo que limita el uso del TiO<sub>2</sub> en espacios abiertos o a la intemperie. Sin embargo, aun con la asistencia de luz UV la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> se ve limitada, ya que requiere de lámparas de mayor intensidad. Lo anterior ha generado un mayor número de investigaciones y desarrollos tecnológicos con el objetivo de sintetizar TiO<sub>2</sub> que pueda operar con asistencia de lámparas de menor intensidad

( $\mu\text{Wcm}^{-2}$ ) para sitios confinados (oficinas, escuelas, hospitales, etc.) y con luz solar para el caso de sitios a la intemperie, en ambos casos con alta eficiencia y mayor vida útil en la descomposición de contaminantes [8,9].

Los métodos de preparación o síntesis desempeñan un papel muy importante en las propiedades fisicoquímicas del TiO<sub>2</sub>. En la preparación del TiO<sub>2</sub> se han empleado diversos métodos, tales como, hidrólisis de precursores de titanio seguidos de tratamientos térmicos [10-12], sol-gel [13-15], síntesis por pirólisis [16], métodos hidrotérmicos [17,18] y en algunos casos, solo modificando el TiO<sub>2</sub> comercial, siendo uno de los de mayor uso el Degussa P25 [19,20]. En la mayoría de los trabajos realizados sobre la síntesis de TiO<sub>2</sub>, el objetivo principal ha sido el de incrementar su actividad fotocatalítica. Una variable que se ha utilizado en casi todos los métodos de síntesis, es la temperatura de calcinación, ya que su control le confiere propiedades fisicoquímicas especiales y por lo tanto se puede controlar su actividad [21]. De acuerdo a lo reportado en literatura, las variables que mayor impacto tienen en los diferentes métodos de preparación de TiO<sub>2</sub> son el pH, agentes hidrolizantes y la temperatura de hidrólisis; sin embargo, su efecto depende en mucho del método de síntesis aplicado, ya que por ejemplo, en el método sol-gel, variables como la relación agua/alcóxido y tipo de precursor utilizado entre otras, tienen un impacto significativo para obtener propiedades fisicoquímicas especiales [22-25].

Considerando la posibilidad de sintetizar TiO<sub>2</sub> con excelentes propiedades catalíticas para la descomposición de contaminantes en fase gas, en especial para la descomposición de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y buscando tener sistemas catalíticos sustentables que operen con gran eficiencia y selectividad y con una mayor vida eficiente útil, se planteó como objetivo del presente trabajo emplear el método de sol-gel para sintetizar TiO<sub>2</sub>, dadas las ventajas que ofrece con respecto al manejo de las variables de síntesis para modificar o condicionar sus propiedades fisicoquímicas, y en particular para el control del tamaño nanométrico de partícula [26,27]. Los parámetros de diseño se controlaron de manera tal de sintetizar TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, con control y estabilidad de las fases cristalinas y con una alta área superficial, considerando que la combinación de tamaño de cristal nanométrico y la proporción de fases cristalinas presenten un efecto especial sobre los valores de energía de banda prohibida (band gap) del TiO<sub>2</sub>, y que esta combinación de propiedades le conferiera una mayor actividad fotocatalítica y

posibilidades de operar con alta eficiencia, tanto en condiciones de intemperie con asistencia de la luz solar, o en sitios confinados, con asistencia de lámparas, y que en ambos casos los procesos sean autónomos y sustentables.

En base a lo anterior las metas trazadas para este proyecto de investigación fueron las siguientes:

Sintetizar TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel con las siguientes características:

- Alta área superficial y tamaño de cristal nanométrico.
- Con abundancia y pureza de fase anatasa en combinación con broquita, en condiciones de baja temperatura.
- Cambio en su valor de banda de energía prohibida.
- Presencia de grupos OH en su superficie que favorezca sus propiedades redox.
- Alta eficiencia en la descomposición en fase gas de NO<sub>x</sub> y acetaldehído, contaminantes que presentan un grave problema de contaminación del aire y que promueven además la formación de ozono.
- Opere con alta eficiencia con la asistencia de luz UV de menor intensidad o lo más cercano al UV-visible (365-nm).

## II ESTADO DEL ARTE EN LA FOTOCATÁLISIS DEL TiO<sub>2</sub>

### 2.1 Fotocatálisis del TiO<sub>2</sub>

En el campo del desarrollo de nuevos materiales, denominados como “materiales de nueva generación”, se encuentran los materiales nanoestructurados, los cuales han sido tema de diversas investigaciones y desarrollos tecnológicos. La aplicación de estos nuevos materiales es variada, pero en particular, el campo al que más se dirigen, es el de la catálisis [28] y en especial, en el área de la catálisis ambiental [29].

En el campo de la catálisis ambiental, el desarrollo de materiales semiconductores nanoparticulados para su aplicación en reacciones fotoasistidas es de gran interés, en particular en los procesos de reducción o eliminación de contaminantes en el agua, así como en los procesos de auto-limpieza (anti-bacterial, anti-hollín), y más recientemente, en la reducción de gases contaminantes presentes en el aire y en el campo de la medicina, Figura 1 [30].

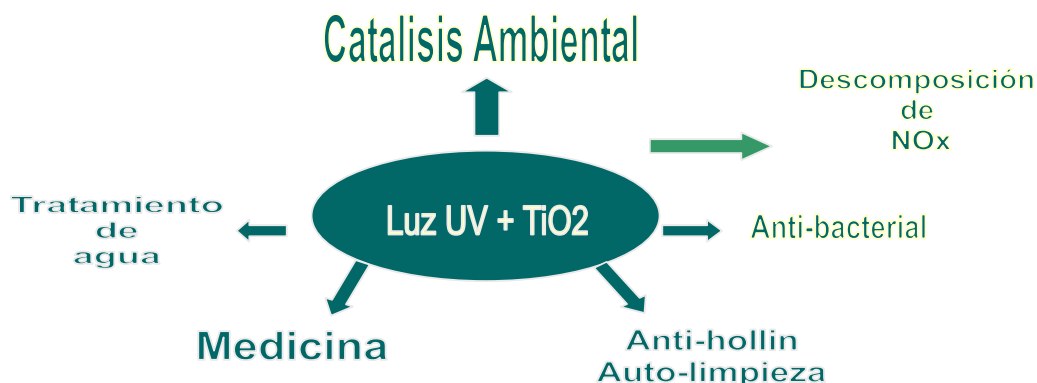


Figura 1 Aplicaciones del TiO<sub>2</sub> mediante reacciones fotoasistidas [30]

En Japón se analizaron las aplicaciones de la tecnología fotocatalítica sobre el TiO<sub>2</sub> y algunas de las más importantes se muestran en el Anexo A1. Estas incluyen a los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> para el desarrollo de: películas [31-34], papel [35], películas con microporos texturados [36], vidrio de autolimpieza para las lámparas de los túneles de las autopistas [37] y fotorreactores de tipo flujo para la purificación del agua [38], entre otras.

Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> han sido también utilizados en diversas aplicaciones selectivas, tales como en la destrucción de la bacteria Escherichia Coli [39,40], en el proceso de descomposición de contaminantes orgánicos de sistemas de cultivo hidropónico [41], en el

tratamiento del cáncer <sup>[42,43]</sup> y en la fotodescomposición de VOCs presentes en suelo contaminados <sup>[41]</sup>.

Otros desarrollos significativos en la tecnología fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> realizados en los Estados Unidos, son el desarrollado microburbujas de vidrio para su aplicación específica en la limpieza de las películas de aceite en agua; particularmente cuando se ha removido la mayor parte de un derrame de petróleo <sup>[44]</sup> y el uso de la fotocatalisis para proveer de agua a las naves espaciales de acuerdo a los requerimientos de la NASA <sup>[45]</sup>.

Las razones o fundamentos por las cuales la titania se utiliza como catalizador son su baja toxicidad, su estabilidad química y su costo accesible. Desde el punto de vista químico, las ventajas que presenta la titania para su aplicación en procesos fotocatalíticos, se basan principalmente en su potencial oxido-reductor (redox), esto es, en su capacidad de generación del par hueco-electrón, donde los huecos fotogenerados son altamente oxidables; lo que significa que los electrones fotogenerados, son suficientemente oxidativos para producir por ejemplo, superóxidos del dióxígeno (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).

## 2.2 Fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> como soporte catalítico es un material de baja área superficial ( $\approx 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), que presenta tres estructuras cristalinas, broquita, anatasa y rutilo. La fase rutilo es estable a alta temperatura ( $> 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y la anatasa, que es estable a baja temperatura (300-600  $^\circ\text{C}$ ). Tanto el rutilo como la anatasa son sistemas cristalinos tetragonales y la broquita, que se encuentra usualmente en minerales, presenta un sistema cristalino ortorrómbico, sin propiedades catalíticas <sup>[46]</sup> (Figura 2).

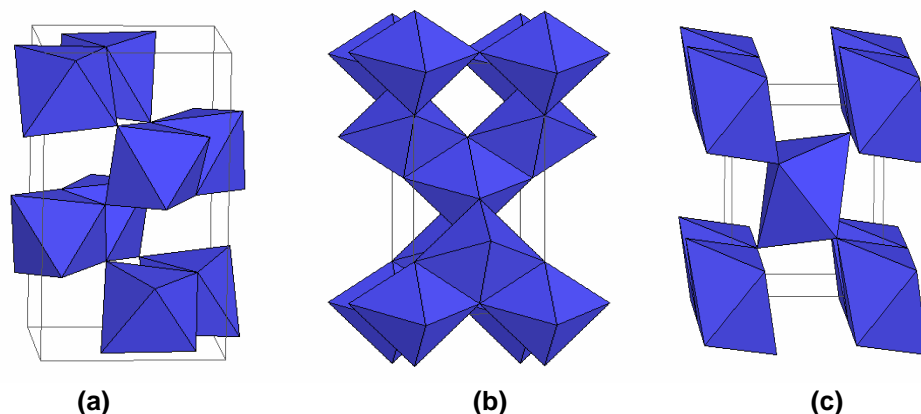


Figura 2 Fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> (a) broquita (b) anatasa (c) rutilo <sup>[46]</sup>



La fase cristalina de mayor actividad fotocatalítica es la anatasa con respecto a la del rutilo, lo anterior está relacionado con sus estructuras de banda de energía. Para el caso de la titania en su fase anatasa, su energía de banda prohibida es de 3.2 eV, la cual corresponde a la región de 388 nm de luz UV, mientras que para el rutilo, su banda de energía prohibida es de 3.0 eV, que corresponde a la región de 413 nm de luz UV. A pesar de que la diferencia de energía es de solo 0.2 eV, la anatasa tiene un poder oxidante mayor al del rutilo <sup>[47]</sup>.

### 2.3 Métodos de preparación del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> como catalizador o como soporte puede ser sintetizado por varias técnicas, estas incluyen a los métodos secos, como la síntesis de flama <sup>[48]</sup> y la deposición química en fase vapor <sup>[49]</sup>; y los métodos de la química húmeda que emplean cloruro de titanio (IV) (TiCl<sub>4</sub>) <sup>[50]</sup>, procesos hidrotérmicos <sup>[51]</sup> o alcóxidos <sup>[52]</sup>.

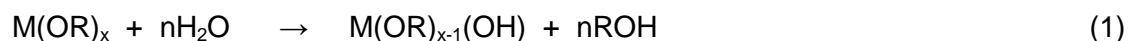
Dentro de los métodos que emplean a los alcóxidos se encuentra el proceso sol-gel, el cual se ha convertido en uno de los principales métodos para la preparación de la titania para aplicaciones como catalizador y soporte en diversos procesos catalíticos, entre ellos la fotocatalisis. Por las características de este proceso, en lo relativo al manejo de las variables de síntesis, es posible diseñar materiales con propiedades fisicoquímicas específicas. Mediante este método se pueden obtener polvos, películas de recubrimiento y compósitos <sup>[53]</sup>. El método sol-gel permite el concepto de manipulación molecular de los procesos de síntesis sobre vidrios, cerámicos, compósitos, soportes y catalizadores, ya sea de sistemas simples o binarios <sup>[54]</sup>.

El método sol-gel consiste básicamente de dos etapas; la primera es la de la hidrólisis de un alcóxido metálico, mediante la adición de agua o un solvente, o bien una mezcla agua/solvente; donde se forma el sol, obteniéndose especies MOH muy reactivas <sup>[55]</sup>. La segunda etapa, es la de condensación, donde se llevan a cabo la alcoxlación, oxolación y olación; seguida por el proceso de envejecimiento y el secado de los geles, todo a temperatura ambiente, y finalmente se realiza un tratamiento térmico <sup>[55]</sup>. En la Figura 3 se muestra el esquema del proceso sol-gel.

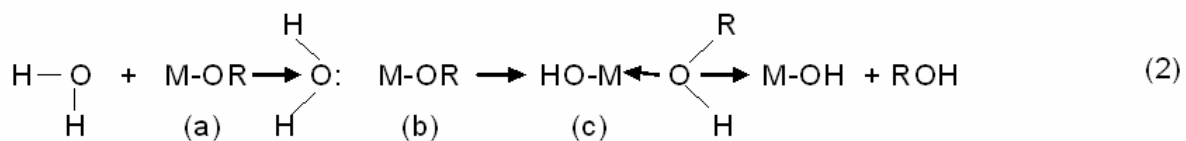


Figura 3 Preparación del TiO<sub>2</sub> mediante el proceso sol-gel

Los mecanismos de reacción de las etapas de hidrólisis y de condensación son muy importantes. Como se sabe, los alcóxidos metálicos (MOR) son muy reactivos con el agua, por lo que fácilmente se forman los hidróxidos u óxidos metálicos correspondientes, como se describe en la ecuación (1):



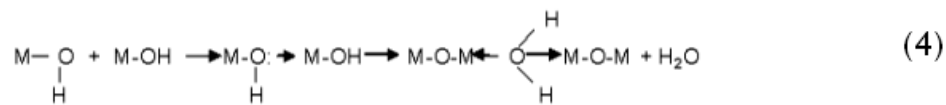
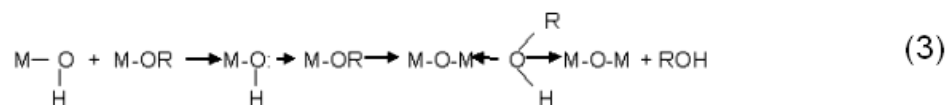
En los metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede llevarse a cabo vía el mecanismo de sustitución nucleofílica (SN), en el cual ocurre la adición nucleofílica (AN), etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón de la molécula que ataca al alcóxido o ligando-hidroxi durante el estado de transición, etapa (c), ocurriendo finalmente la eliminación de las especies protonadas como son los alcoholes, como se muestra en la ecuación (2):



La distribución de cargas es la que gobierna la termodinámica de esta reacción y ésta se favorece cuando: i) el carácter nucleofílico del grupo entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sean fuertes, y ii) la facilidad del grupo saliente sea alta.

La condensación es un proceso complejo que ocurre después de que se forman los grupos hidroxilo (MOH). Existen tres mecanismos competitivos mediante los cuales puede ocurrir la condensación, y que dependen de las condiciones de experimentación que se apliquen: alcoxolación, oxolación y olación <sup>[56,57]</sup>.

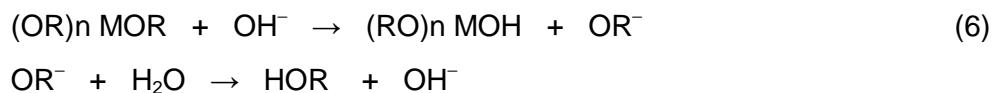
La alcoxolación es una reacción en la que se lleva a cabo el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol, donde el mecanismo es similar al de la hidrólisis, ecuación (3). La oxolación sigue el mecanismo de la alcoxolación, la diferencia es que el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es la molécula de agua, ecuación (4). En la oxolación cuando  $N-Z > 0$ , donde N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión, la condensación puede llevarse a cabo por olación, ecuación (5).



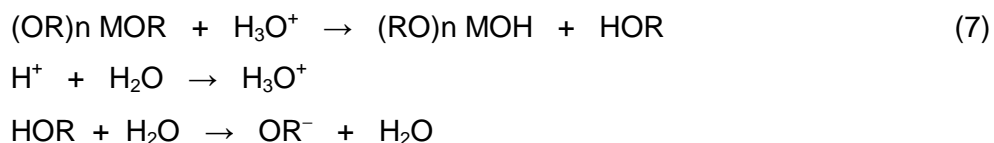
Es importante señalar que todos los aspectos anteriores (hidrólisis, condensación, alcoxolación, oxolación y olación), tienen un efecto especial sobre la estructura, textura y morfología final de los materiales sintetizados; y de hecho los procesos se pueden optimizar realizando ajustes y controles específicos en la metodología de síntesis, los cuales pueden ser de tipo interno como, la naturaleza del átomo metálico, y de los radicales alquilo del precursor (alcóxido). Con la finalidad de diseñar un material con características específicas también se pueden variar la relación agua/alcóxido en la hidrólisis, la dilución, el tipo de solvente y la temperatura, <sup>[54]</sup>.

El medio en el que se lleva a cabo la hidrólisis y la condensación también desempeña un papel muy importante sobre las propiedades finales de los materiales sintetizados. El catalizador ácido o básico utilizado, influye sobre la velocidad de hidrólisis y de condensación, y sobre la estructura del producto condensado. La vía ácida protona los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de grupos salientes; asimismo, cuando se agrega suficiente agua, la hidrólisis es completa, ecuación (6). La condensación en medio ácido también es completa y no da productos ramificados, por lo que generalmente el polímero resultante es lineal; sin embargo, una alta concentración de ácido retarda la condensación. Por otro lado, bajo condiciones de medio básico, se producen nucleófilos fuertes, vía la desprotonación del ligando hidroxilo, y en la condensación se producen cadenas ramificadas, obteniéndose sólidos más compactos, ecuación (7) <sup>[58]</sup>.

Hidrólisis ácida



Hidrólisis básica



## 2.4 Efecto del método de preparación del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub>, tiene aplicaciones catalíticas especiales de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, tales como su área superficial, proporción y estabilidad de sus fases cristalinas, tamaño de partícula y grado de hidroxilación. Maira y colaboradores <sup>[59]</sup> reportan que un punto clave en la preparación del TiO<sub>2</sub>, con características apropiadas para usarlo en la fotocatalisis, es la obtención de nanoestructuras por el método sol-gel, con un tamaño de partícula promedio menor de 20 nm; ya que esta propiedad es una de las que ejerce una mayor influencia sobre la actividad y la selectividad del fotocatalizador.

Se ha señalado por Jang <sup>[60]</sup> y colaboradores que el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> afecta su actividad fotocatalítica; debido a que las propiedades estructurales y electrónicas de este catalizador, pueden sufrir cambios significativos cuando el tamaño de partícula se vuelve más pequeño, ya que hay una variación en la proporción de los sitios planares, de las esquinas y de los bordes. Estos cambios estructurales pueden afectar directamente su actividad. Por lo que respecta a sus propiedades electrónicas, se presenta el efecto del tamaño de quantum.

La temperatura de calcinación es especialmente importante para remover las moléculas orgánicas del producto final y completar la cristalización. Sin embargo, las temperaturas de calcinación altas producen la agregación y/o transformación de fase, y afectan la estructura y las propiedades de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; tales como el incremento de su tamaño, la disminución de su área superficial y el número de grupos hidroxilo de su superficie, los cuales son requeridos para la reacción fotocatalítica.

## 2.5 Mecanismo de la fotocatalisis en la degradación de los contaminantes

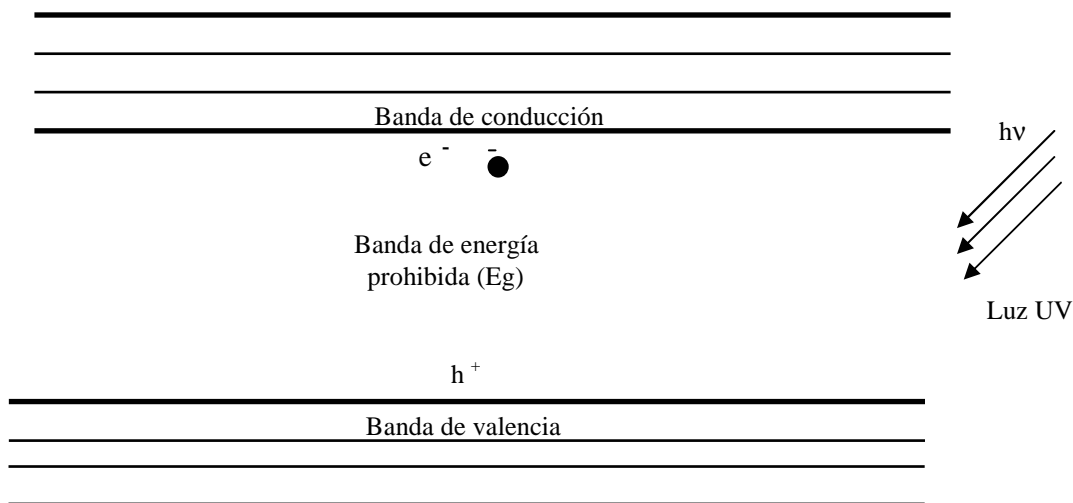
En la absorción de un fotón por los sólidos semiconductores, se excita un electrón (e<sup>-</sup>) de la banda de valencia a la banda de conducción, esto sucede sí, la energía del fotón,  $h\nu$ , es igual o mayor a la banda de la energía prohibida del semiconductor/fotocatalizador. Simultáneamente, la vacancia del electrón o una carga positiva llamada hueco (h<sup>+</sup>), se genera también en la banda de valencia (Figura 4).

La luz ultravioleta (UV) o los fotones de la región del ultravioleta cercano, se requieren normalmente para este tipo de reacción, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Así, el par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) logra migrar a la superficie del fotocatalizador, donde también se recombina, produciendo energía térmica, o participa en las reacciones redox con los compuestos adsorbidos sobre el fotocatalizador. El tiempo de vida de un par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> es de pocos nanosegundos, pero es suficiente para promover las reacciones redox en la solución o en la fase gaseosa en contacto con el semiconductor <sup>[61]</sup>.



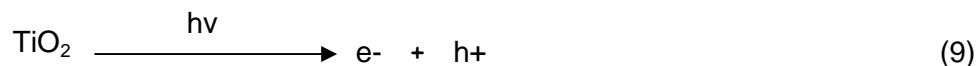


**Figura 4. Diagrama de energía de la banda prohibida; la formación de los huecos (h<sup>+</sup>) y los electrones (e<sup>-</sup>), después de una irradiación de luz UV en una superficie semiconductor** <sup>[62]</sup>

Generalmente, el hueco oxida al agua y al radical hidroxilo, el cual subsecuentemente inician una cadena de reacciones, encabezando la oxidación de los orgánicos; o se puede combinar con el electrón de las especies donantes, dependiendo del mecanismo de la foto reacción. Así mismo, el electrón puede ser donado a un aceptor de electrones, tal como una molécula de oxígeno, conduciendo a la formación del radical superóxido, o a un ión metálico, con un potencial redox más positivo que el intervalo de la banda de energía prohibida del fotocatalizador. Este ión metálico puede ser reducido a su menor estado de valencia depositándose sobre la superficie del catalizador. El proceso de transferencia del electrón es más eficiente si las especies son preadsorbidas sobre la superficie <sup>[63]</sup>.

Turchi y colaboradores <sup>[64]</sup> describieron un esquema de la reacción fotocatalítica, para la degradación de contaminantes orgánicos del agua. El radical hidroxilo OH• fue propuesto como el oxidante primario, en el sistema fotocatalítico. Cuatro mecanismos posibles fueron sugeridos, todos basados sobre el ataque del radical OH•. La secuencia de pasos, que representa los mecanismos propuestos, es como sigue:

a) La excitación del catalizador por la energía del fotón, mayor que la banda de la energía prohibida, genera a los electrones y los huecos.



b) La adsorción sobre la superficie del catalizador y el oxígeno reticular (O<sub>L</sub><sup>2-</sup>).



donde R<sub>1</sub> y R<sub>1ads</sub> representan a la molécula orgánica sin adsorber y adsorbida respectivamente.

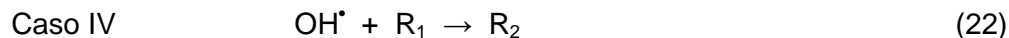
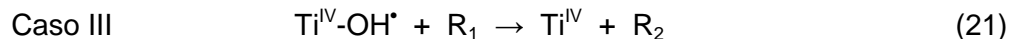
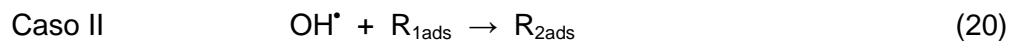
c) La recombinación del e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, produciendo energía térmica.



d) La trampa del electrón-hueco.



El ataque del radical hidroxilo (adsorbido o libre) bajo condiciones diferentes, ya sea con especies orgánicas libres o adsorbidas, procede de la siguiente manera:

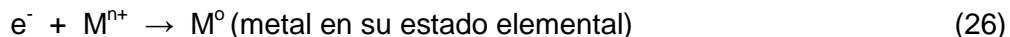


Las reacciones de otros radicales podrían ser:





La reducción del ión metálico (M<sup>n+</sup>), se presenta por los electrones en la banda de conducción <sup>[65]</sup>.



## 2.6 Mineralización fotocatalítica de los contaminantes orgánicos

Los procesos basados en el uso de la luz UV para la purificación del agua y del aire, han sido estudiados y desarrollados extensivamente en las últimas décadas. La región ultravioleta de la luz solar o artificial, puede ser usada exclusivamente en la fotólisis directa o también en combinación con la ozonólisis o la presencia de peróxido de hidrógeno para la degradación de contaminantes orgánicos <sup>[66]</sup>. En contraste, la fotocatalisis heterogénea basada en el fotocatalizador más común: la titania (TiO<sub>2</sub>), actúa con una longitud de onda menor de los 400nm, donde en este caso, la luz UV y el oxígeno son consumidos.

La completa mineralización, es decir, la oxidación de los compuestos orgánicos hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y de componentes inorgánicos asociados tales como: HCl, HBr, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, entre otros, de hidrocarburos alifáticos y de aromáticos clorados, se ha reportado a través de la vía de la fotooxidación heterogénea sobre la titania (TiO<sub>2</sub>) <sup>[66]</sup>. Otros compuestos que han sido degradados, aunque no necesariamente completamente mineralizados, por medio de la fotocatalisis utilizando la titania, incluyen a los alcanos, alquenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes herbicidas, pesticidas y colorantes <sup>[67,68]</sup>.

En general, los contaminantes que contienen carbono, hidrógeno, nitrógeno, sulfuro y átomos halogenados, entre otros, son generalmente, mineralizados completamente. Hasta la fecha, cientos de compuestos orgánicos han sido degradados exitosamente con este proceso <sup>[66,69]</sup>, algunos de ellos se encuentran enlistados en el Anexo A2. Por otro lado, algunas plantas piloto a la intemperie se han construido y operado exitosamente, para evaluar materiales y catalizadores en la purificación de agua y del aire, especialmente en regiones con un número grande de días soleados <sup>[69]</sup>.

Además de los compuestos orgánicos, una amplia variedad de compuestos inorgánicos son sensibles a la transformación fotoquímica sobre la superficie del semiconductor.

Entre los más importantes se encuentran los siguientes: amonio <sup>[70]</sup>, azida <sup>[71]</sup>, cromo <sup>[72]</sup>, cobre <sup>[73]</sup>, cianuro <sup>[74]</sup>, oro <sup>[75]</sup>, haluros <sup>[76]</sup>, hierro <sup>[77]</sup>, manganeso <sup>[78]</sup>, mercurio <sup>[79]</sup>, nitratos y nitritos <sup>[80]</sup>, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno <sup>[81]</sup>, nitrógeno <sup>[82]</sup>, oxígeno <sup>[83]</sup>, ozono <sup>[84]</sup>, paladio <sup>[85]</sup>, platino <sup>[86]</sup>, rodio <sup>[85]</sup>, plata <sup>[72,84]</sup>, azufre <sup>[87]</sup>, entre otros. Hay también, varios reportes sobre la eliminación fotocatalizada de iones inorgánicos selectos tales como, CN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> entre otros <sup>[88,89]</sup>.

De lo anterior es evidente que la fotocatalisis se presenta como una alternativa para reducir a los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y a los VOC's, en particular los acetaldehídos, contaminantes de gran interés ambiental que pueden encontrarse a intemperie o confinados, donde es necesario aplicar procesos complementarios para su control.

### 2.6.1 Fotodescomposición de NO<sub>x</sub>

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), tales como el óxido nítrico, el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), producidos por sistemas de combustión, y en particular, por los motores de combustión interna, son un tipo de contaminantes atmosféricos muy peligrosos y agresivos con el medio ambiente, los cuales pueden provocar la lluvia ácida, el smog fotoquímico, y el efecto invernadero, mediante la formación de ozono. El contenido de óxido nítrico (NO) dentro de los NO<sub>x</sub>, es usualmente de más del 95% de los gases de combustión y el resto es dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). En la actualidad hay un creciente interés en disminuir la emisión de NO<sub>x</sub>, por lo que diversas tecnologías de eliminación han sido desarrolladas <sup>[90-98]</sup>.

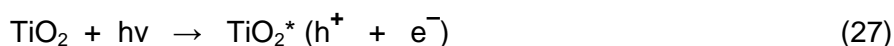
Un ejemplo de ellas, son los procesos de reducción catalítica selectiva (SCR), que han sido aplicados en algunas fuentes de emisión estacionarias, como en plantas de energía, incineradores de basura, y en calderas industriales, para reducir los NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, a alta temperatura <sup>[90-94]</sup>. Además, con los catalizadores apropiados y con agentes reductores tales como el amoniaco (NH<sub>3</sub>-SCR) o los hidrocarburos (HC-SCR), los procesos de plasma no térmico, podrían ser viables para reducir el óxido nítrico en N<sub>2</sub> <sup>[93]</sup>. Se ha reportado recientemente que algunos procesos NH<sub>3</sub>-SCR que usan, catalizadores Rb-VS o TiO<sub>2</sub>, pueden convertir exitosamente el NO en N<sub>2</sub>, en presencia del O<sub>2</sub>, bajo la irradiación de luz, a temperatura ambiente <sup>[95-98]</sup>. Sin embargo, estos procesos son inadecuados para la reducción

de NO<sub>x</sub> provenientes del ambiente (ya sea en interiores o en exteriores), donde el amoniaco no está disponible.

La tecnología fotocatalítica que usa la energía solar para la remoción de NO<sub>x</sub> desde el ambiente, podría tener un potencial atractivo para su aplicación práctica. Los grupos de Hashimoto <sup>[99,100]</sup>, Matsuda <sup>[101]</sup>, Tanaka <sup>[102]</sup>, Dalton <sup>[103]</sup> y el de Ichiura <sup>[104]</sup>, encontraron que el NO puede ser transformado a NO<sub>2</sub> y después a HNO<sub>3</sub>, en un sistema de oxidación catalítica basado en el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la formación de NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> necesita ser minimizada, ya que ambos son dañinos para el ambiente. El grupo de Anpo <sup>[105-111]</sup>, estableció que los NO<sub>x</sub> podían ser directamente descompuestos en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, y O<sub>2</sub>, mediante el uso de fotocatalizadores, incluyendo al silicalato de vanadio (VS-2), Ti-HMS, oxido de V/ZSM-5, ZSM-5 dopada con Ag<sup>+</sup>, TiO<sub>2</sub>/ZSM-5, o polvo de TiO<sub>2</sub> puro. Sin embargo, los fotocatalizadores mencionados anteriormente, excepto el TiO<sub>2</sub>, son todos dañinos para el ambiente y no pueden ser usados para el control de los NO<sub>x</sub> en interiores o exteriores.

### 2.6.2 Mecanismo de la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>

El mecanismo de oxidación de NO<sub>x</sub> por el catalizador de TiO<sub>2</sub> es el siguiente: El TiO<sub>2</sub> genera el par electrón-hueco sobre su superficie, bajo la iluminación de la luz UV (300-400 nm), como se indica en la ecuación (27):



Los iones hidrógeno (H<sup>+</sup>) y los hidróxilos (OH<sup>-</sup>) son formados por la disociación del agua, ecuación (28).

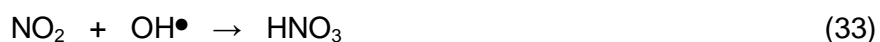
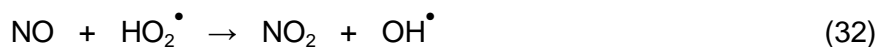


Cuando la superficie del TiO<sub>2</sub> es irradiada con la luz uV, se forman sobre su superficie especies activas de oxígeno, como el ión superóxido, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, el oxígeno atómico, O, el O<sup>-</sup>, y los radicales OH<sup>•</sup> y HO<sub>2</sub><sup>•</sup> <sup>[112]</sup> (29-31).





Los NO<sub>x</sub> son oxidados a ácido nítrico o a ácido nitroso por las especies activas de oxígeno, donde finalmente el NO es convertido a HNO<sub>3</sub>, en una fotooxidación consecutiva vía NO<sub>2</sub> (32-34).



### 2.6.3 Fotodescomposición de CH<sub>3</sub>CHO

En el aire urbano, los grupos carbonilos dominantes son el formaldehído y el acetaldehído, los cuales se originan de las fuentes primarias (emisiones directas de fuentes móviles y todos los procesos de combustión) y secundarias (reacciones fotoquímicas atmosféricas) [113]. Se ha encontrado que su emisión directa, a partir de las maquinas de combustión interna, aumenta con el incremento en el uso de combustibles reformulados mezclados con el metil-ter-butil-éter (MTBE), los cuales propician una combustión más rápida y eficiente [114]. Se ha reconocido que ambos aldehídos tienen un gran impacto sobre la salud humana a causa de sus propiedades potencialmente carcinogénicas y mutagénicas, así como a su capacidad de formar radicales intermediarios tóxicos y especies estables [115,116]. En algunos países, el monitoreo de estos compuestos ha sido legislado, por ejemplo, se han establecido estándares de calidad en los Estados Unidos de América, para estos tipos de contaminantes [117].

La contaminación del aire interior por los VOCs provoca el problema social llamado síndrome del edificio enfermo, este problema es especialmente serio para las personas que pasan mucho tiempo en espacios cerrados. Muchos de estos compuestos orgánicos dañinos pueden eliminarse usando adsorbentes como el carbono activado; sin embargo, la operación a largo plazo de tal método de adsorción está limitada, y el adsorbente saturado con los compuestos orgánicos debe intercambiarse o regenerarse periódicamente. Se ha considerado, que con el uso del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, se puede superar este inconveniente, porque tiene la ventaja de que funciona a temperatura ambiente y presenta una actividad

catalítica muy estable. Los procesos fotocatalíticos que usan al TiO<sub>2</sub>, han sido empleados para la purificación de aire que contiene formaldehído<sup>[118]</sup>, acetaldehído y etanol<sup>[119]</sup>, tolueno<sup>[118]</sup>, 1,3-butadieno<sup>[118]</sup>, tricloroetileno<sup>[120]</sup> y benceno<sup>[121]</sup>.

Hay muchos métodos para la fotodescomposición del acetaldehído, pero recientemente se han desarrollado los procesos de oxidación avanzada (AOP), los cuales se han aplicado exitosamente en la fotocatalisis heterogénea fase gas, para mejorar la calidad del aire interior<sup>[122,123]</sup>. Los procesos (AOP) implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilos, y que se diferencian entre sí, en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta y fotocatalisis. Se ha reportado que los procesos AOP para la descomposición de acetaldehído a temperatura ambiente, emplean al TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, puesto que este muestra unas propiedades morfológicas y texturales mejoradas, en comparación con el TiO<sub>2</sub>-P25<sup>[124,125]</sup>.

#### 2.6.4 Mecanismo de fotodescomposición del CH<sub>3</sub>CHO

Se ha establecido que cuando el semiconductor de TiO<sub>2</sub> se irradia con luz UV de longitud de onda más corta a los 380 nm, pueden crearse los pares electrón-hueco altamente móviles. Estos portadores después de migrar a la superficie, pueden a su vez ser atrapados por las moléculas adsorbidas en la superficie en sitios diferentes, conduciendo los procesos de oxidación y de reducción. Los radicales hidroxilos sumamente activos se forman a través de la captura de huecos por las moléculas de agua de la superficie y/o por iones hidroxilo. La mayoría de los radicales hidroxilos formados en la fotocatalisis heterogénea se derivan del agua y por consiguiente la secuencia de la reacción de oxidación de acetaldehído puede describirse a través de las ecuaciones siguientes<sup>[126]</sup>:



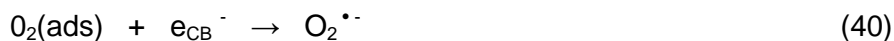
La reacción neta se expresa en la ecuación (38).



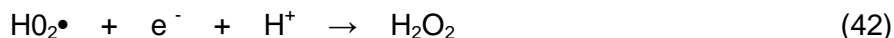
Bajo una fuerte irradiación de luz UV, el ácido acético formado sufrirá más adelante la oxidación a CO<sub>2</sub>, como se describe en la ecuación (39).



Al mismo tiempo los electrones libres, constantemente generados en la banda de conducción, por la iluminación, pueden ser atrapados por el oxígeno adsorbido, como se muestra en la ecuación (40), formando O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>.

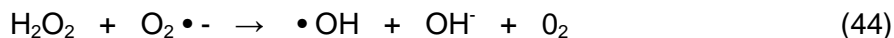
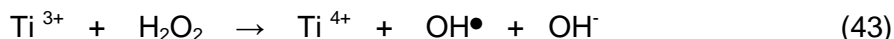


Una posibilidad es que el ión superóxido creado por el electrón de la banda de conducción a través de la ecuación (40) tome parte en las reacciones de oxidación. Por ejemplo, se consideró que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se forma a partir de O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> [127]:



Sopyan y colaboradores confirmaron la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la reducción de O<sub>2</sub> usando una técnica de microelectrodo [128].

La producción de peróxido de hidrógeno es seguida por reacciones de formación de radicales hidroxilo tal como lo muestran las ecuaciones (43) y (44) [129].



ó via fotólisis directa [130]:

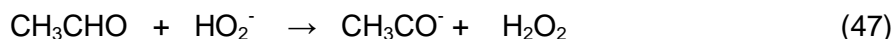


Los radicales OH• resultantes de nuevo juegan el papel principal en la oxidación de acetaldehído como en las ecuaciones (36) y (37).

Se ha sugerido que el radical superóxido es capaz de reaccionar directamente con las



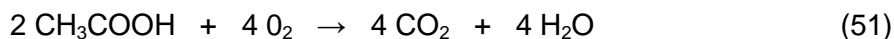
especies orgánicas adsorbidas sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, en la fase gaseosa, así como también, en la fase acuosa <sup>[129,131]</sup>. Asumiendo la ocurrencia del contacto directo entre los radicales superóxido y las moléculas de acetaldehído en el estado adsorbido, las reacciones siguientes pueden ser consideradas:



La reacción total es:



Bajo la iluminación fuerte, la oxidación procede de la siguiente manera:



De acuerdo a lo anterior, la fotocatalisis del TiO<sub>2</sub> se presenta como una alternativa de sistema catalítico sustentable que opera con gran eficiencia, selectividad y con una mayor vida eficiente y útil, en la descomposición de contaminantes en fase gas, en especial para las emisiones de los NO<sub>x</sub> y del CH<sub>3</sub>CHO, que quedan fuera del alcance de los dispositivos de control, tanto de las fuentes móviles (automotores) como de las fijas (industria) o bien las remanentes de estos mismos. El control de este par de contaminantes es considerado estratégico dado el impacto que tienen, tanto de manera particular por su toxicidad, como por su contribución en la formación de ozono.

Considerando que es de gran importancia el desarrollo de catalizadores con óptimo desempeño para la descomposición de NO<sub>x</sub> y del acetaldehído se consideró sintetizar TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel con parámetros de diseño enfocados en obtener este material con las siguientes características: material nanoestructurado, con control y estabilidad de fases cristalinas y con una alta área superficial. De la combinación de tamaño de cristal nanométrico y la proporción de fases cristalinas, se consideraba obtener un efecto especial sobre los valores de energía de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> sintetizado, de tal manera que le confiriera una mayor actividad fotocatalítica, además de poder operar con alta eficiencia

tanto en sitios a intemperie (outdoor), con asistencia de luz solar (sunlight), como en sitios confinados (indoor), con asistencia de de lámparas, en ambos casos, constituyendo procesos autónomos y sustentables.

### III DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel

La metodología de síntesis de los catalizadores <sup>[132,133]</sup> se realizó de la siguiente forma: para la síntesis se utilizó un reactor de vidrio de tres bocas para las funciones de agitación, toma de temperatura y adición de reactivos. El calentamiento del reactor se realizó mediante una malla de calentamiento con un controlador de temperatura, y el sistema se operó a presión atmosférica (Figura 5).

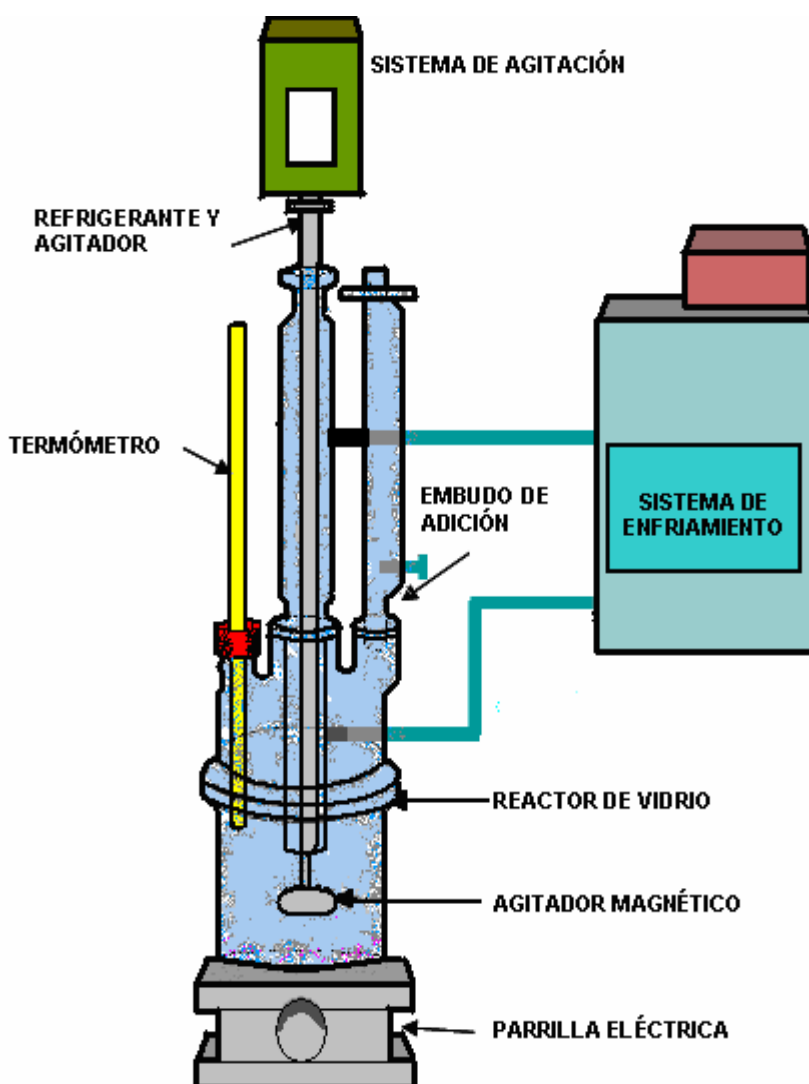


Figura 5 Esquema del reactor para la síntesis de catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

La metodología de síntesis se fundamentó en la preparación de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> mediante dos rutas de síntesis utilizando dos alcoholes de diferente tamaño y tipo. El 2-propanol, el cual es ramificado y el etanol que es lineal; así como también dos tratamientos térmicos a 200 y 500°C, ya que dentro de este intervalo de temperatura la anatasa es estable [134]; y por último se llevó a cabo la síntesis en medio ácido, ya que esta condición de preparación muestra un efecto especial sobre el área superficial y las fases cristalinas presentes en los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub> [10]. En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo seguido para la síntesis a pH=2.

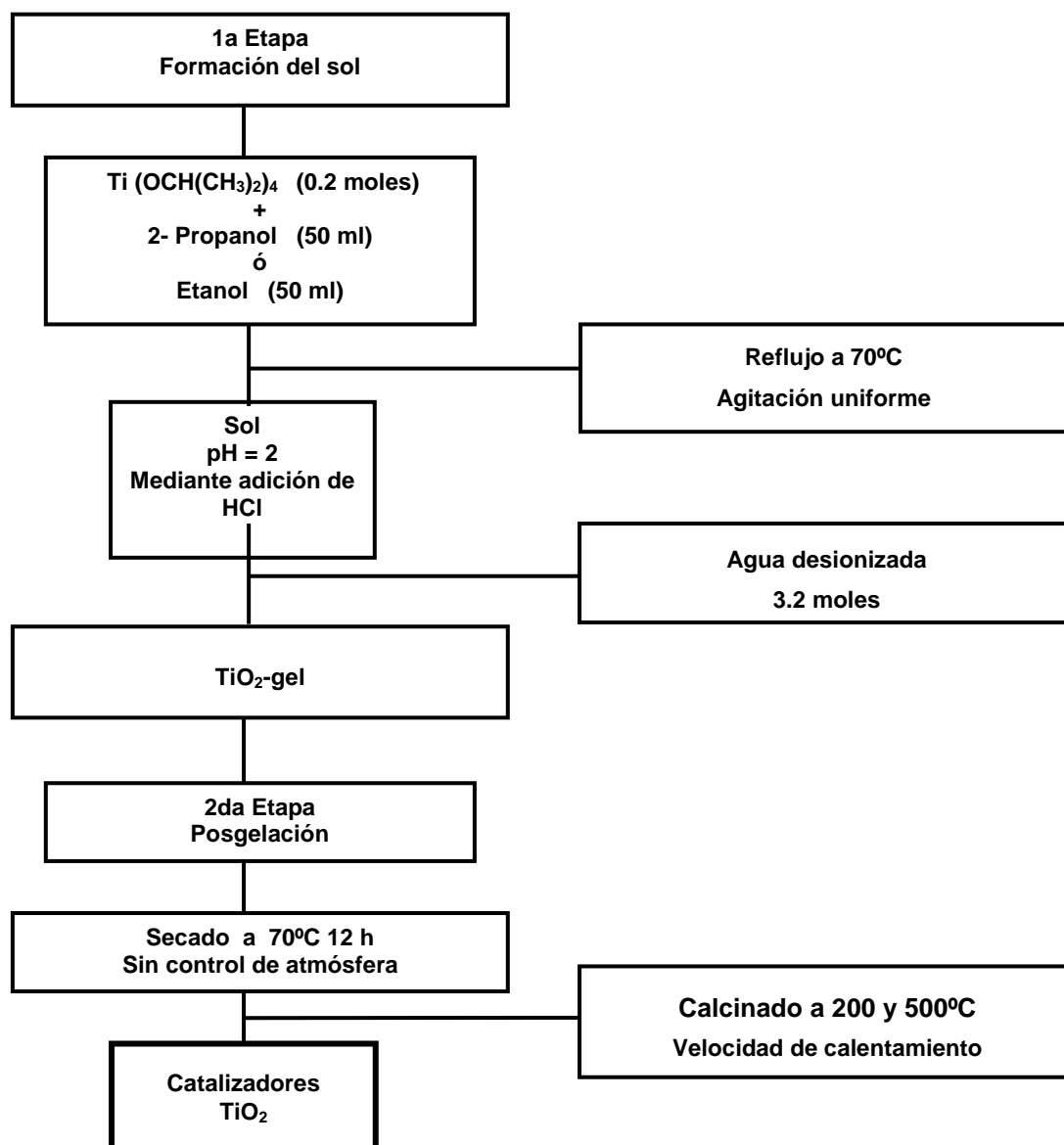


Figura 6 Diagrama de síntesis de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

De acuerdo a la Figura 6, los catalizadores de TiO<sub>2</sub> se prepararon de la siguiente manera:

*Etapa de formación del sol-gel.* Se agregó a un reactor de tres bocas 50 ml de 2-propanol y de etanol (Baker 99.9%), manteniendo el sistema en reflujo y agitación uniforme. Enseguida se procedió a ajustar el medio de reacción a un pH de 2 con ácido clorhídrico (HCl); una vez que se logró el medio ácido deseado, se procedió a agregar por goteo 0.2 moles de isopropóxido de titanio IV (Aldrich 99.9%), con el sistema en reflujo y agitación uniforme, a la misma temperatura, hasta la formación del sol. Posteriormente se incorporaron 3.2 moles de agua desionizada y se continuó con el reflujo y la agitación uniforme hasta la formación del gel.

*Etapa de postgelación.* El producto que se obtuvo se secó a 70 °C durante 12 horas, y los polvos obtenidos se tamizaron en un mortero. Finalmente a los catalizadores frescos se les calcinó a 200 °C y 500 °C durante 3 horas y para identificarlos se etiquetaron de acuerdo a la Tabla 1.

**Tabla 1 Catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizadores	Alcohol utilizado y temperatura de calcinación	pH
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	Catalizador preparado con 2-propanol Calcinado a 200 °C.	2
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	Catalizador preparado con 2-propanol Calcinado a 500 °C.	2
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	Catalizador preparado con etanol Calcinado a 200 °C.	2
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	Catalizador preparado con etanol Calcinado a 500 °C	2
TiO <sub>2</sub> -P25	Catalizador Comercial P25-Degussa	-

### 3.2 Caracterización de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

Los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel en polvo, se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: área superficial BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia ultravioleta-visible UV-VIS, microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia infrarroja con transformada de

fourier (FT-IR). La actividad fotocatalítica de los polvos de TiO<sub>2</sub> se evaluó en la descomposición de NO<sub>x</sub> y de acetaldehído, obteniéndose los valores correspondientes a conversión y selectividad.

### 3.2.1 Volumen de poro y distribución de tamaño de poro por adsorción y desorción de N<sub>2</sub> y área superficial específica por el método (BET)

La determinación del volumen de poro y distribución de tamaño de poro, se realizó mediante adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micrometrics ASAP-2000. El área específica fue determinada por el método BET mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C. El volumen y la distribución de tamaño de poro se calculó a partir de las isotermas BET aplicando el método BJH (Barret, Joyner, Halenda) <sup>[134]</sup>.

### 3.2.2 Composición cualitativa y cuantitativa de las fases por difracción de rayos X (DRX) y análisis Rietveld

Para el análisis de difracción de rayos X se usó un equipo Siemens D500 con un tubo de cobre y un monocromador de haz difractado para obtener una radiación K<sub>α</sub> = 1.5405 Å, operado con un voltaje de 35 KeV y una corriente de 15 mA. Las intensidades fueron determinadas en un intervalo 2Θ entre 20° y 80°, con una velocidad de barrido de de 0.02 °/s, en un modo de análisis paso a paso. Para refinar cada espectro se aplicó el análisis Rietveld, usando el software FULLPROF de Rodríguez Carvajal <sup>[135,136]</sup>. El tamaño de cristal fue determinado utilizando la ecuación de Scherrer <sup>[137]</sup>.

$$t = \frac{\lambda}{\beta_{tam} \cos \theta_B} \quad (52)$$

donde λ es la longitud de onda y θ<sub>B</sub> es el ángulo de Bragg.

### 3.2.3 Banda de energía prohibida por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para la determinación de las energías de banda prohibida (band gap), se utilizaron los datos de espectroscopia UV-Vis en la región de 200-800 nm. En esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary III con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO.

Los valores de banda prohibida fueron calculados con los valores de UV-Vis aplicando la siguiente ecuación <sup>[138,139]</sup>:

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{m/2} \quad (53)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $hv$  la energía del fotón y  $m = 1$  para una transición directa entre bandas. En este estudio se calcularon las energías de banda prohibida por extrapolación de la pendiente al eje de las "x" <sup>[140]</sup>.

### 3.2.4 Tamaño de cristal por microscopía electrónica de transmisión (MET)

El tamaño de partícula de los cristales de TiO<sub>2</sub>, se obtuvieron mediante MET, con el empleo de un microscopio electrónico de transmisión Jeol 100 (X) STEM con una resolución de 2 a 5 Å, capaz de trabajar a 100 kv y una ampliación de 10,000 a 1,000,000 X. De las micrografías obtenidas se calculó el promedio de tamaño de partículas utilizando la ecuación que relaciona superficie/volumen <sup>[141]</sup>:

$$\langle \rho \rangle \sim \sum n_i D_i^3 / \sum n_i D_i^2 \quad (54)$$

### 3.2.5 Grupos funcionales presentes por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis FTIR se realizaron en un espectrofotómetro NICOLET modelo MAGNA 560 en el infrarrojo medio (4000-400 cm<sup>-1</sup>), con resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, con detector DTGS y escáner 100. Las muestras fueron analizadas en pastillas, preparadas con bromuro de potasio aproximadamente 10 partes de KBr por uno de muestra y con la mezcla se hicieron pastillas a las que se les aplicaron 5 ton de presión con una prensa marca SPECAC. Las pastillas fueron tratadas térmicamente "in situ", en una celda de vidrio Pyrex en línea de vacío (10<sup>-5</sup> mmHg), donde se corrieron los espectros a diferente temperatura.

### 3.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

Las pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores desarrollados se realizaron en un equipo experimental a nivel de micro-reacción, con sistemas de alimentación de reactivos totalmente automatizado. Se utilizó una celda de vidrio como foto-reactor, asistida con una lámpara de 365-UV (UVP-Light-Sources), con una intensidad de 100  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . El sistema analítico para el control de reactivos y productos se compone de un equipo de espectroscopia infrarroja IFS66V/s – FTIR, equipado con un detector MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio), de alta sensibilidad y con una resolución de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  y con una longitud de paso óptico de 25 cm, y con un equipo de cromatografía de gases HP-5890-II, con estación química (Figura 7).

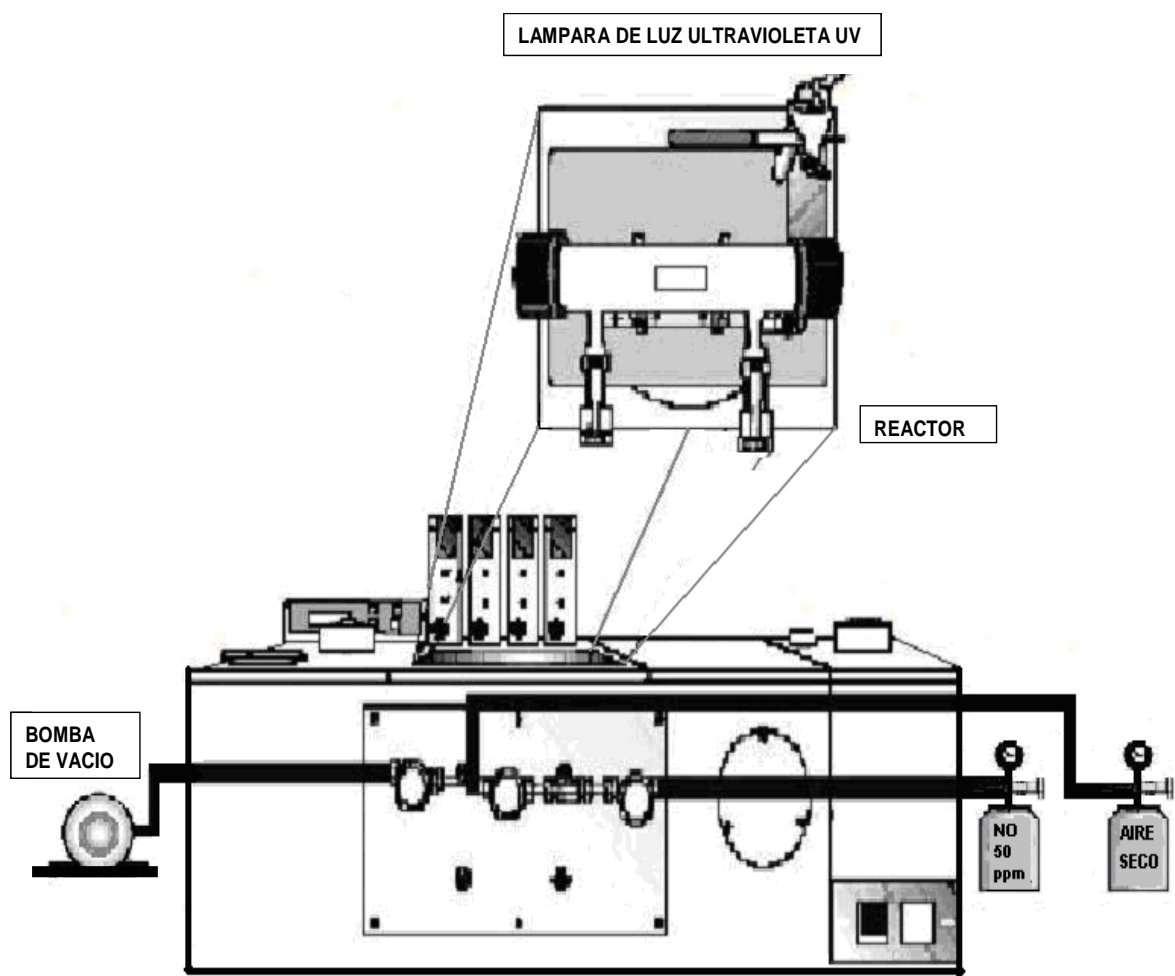


Figura 7 Esquema del sistema experimental para pruebas de actividad fotocatalítica



### 3.3.1 Evaluación fotocatalítica en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>

Para las pruebas de descomposición fotocatalítica del óxido nítrico (NO) se utilizó el sistema experimental antes descrito y las condiciones de evaluación fueron las siguientes: se utilizaron dos mezclas sintéticas de gas con diferente concentración de NO, 10±1 y 50±2 ppm, pero ambas con 2.0% de oxígeno y con un nivel de humedad de 15,500 ppm, todo en balance de helio. La actividad fotocatalítica de los cuatro catalizadores sol-gel y el de referencia (Degussa P25), fueron evaluadas por la medición en el cambio de la concentración de NO y la evolución a la formación de N<sub>2</sub> y de NO<sub>2</sub> como una función del tiempo de irradiación UV.

Las pruebas de descomposición fotocatalítica se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente, con asistencia de una lámpara de luz UV, utilizando 200 mg de catalizador. El seguimiento de la descomposición fotocatalítica del NO se realizó por espectroscopia de infrarrojo y cromatografía de gases en los equipos citados anteriormente.

### 3.3.2 Evaluación fotocatalítica en la descomposición de CH<sub>3</sub>CHO

En las pruebas de descomposición fotocatalítica de CH<sub>3</sub>CHO se utilizó el mismo sistema experimental que para el NO y las condiciones de evaluación fueron las siguientes: la actividad fotocatalítica de los cuatro catalizadores sol-gel y la de un testigo, fueron evaluadas por la medición en el cambio de la concentración del acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO) y la evolución de formación de CO<sub>2</sub> y otros subproductos, como una función del tiempo de irradiación. Las pruebas de fotoactividad se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente, usando 200 mg de los catalizadores, con 2.0% de oxígeno sin humedad, y empleando una lámpara de luz UV, la cual emite una radiación de  $\lambda=365$  nm.

El seguimiento de la evaluación fotocatalítica se realizó por espectroscopia de infrarrojo en el equipo IFS66V/s, en el cual se empleó un detector MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio), de alta sensibilidad, a una resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup> y longitud de paso óptico de 25 cm. La formación de CO<sub>2</sub> se analizó por cromatografía de gases con una estación química HP-5890-II.

Los cálculos de conversión y selectividad se realizaron aplicando las siguientes ecuaciones [142,143]:

$$X_A = \left[ \frac{(X_A)_{\text{inicial}} - (X_A)_{\text{final}}}{(X_A)_{\text{inicial}}} \right] \times 100 \quad (55)$$

donde  $X_A$  puede ser NO ó CH<sub>3</sub>CHO.

$$S = \frac{(S_x)}{(S_A)_{\text{entrada}} - (S_A)_{\text{salida}}} \times 100 \quad (56)$$

donde  $S_x$  puede ser N<sub>2</sub> o NO<sub>2</sub>, para el caso de NO ó CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, para el caso de CH<sub>3</sub>CHO. Para el caso de  $S_A$  puede ser NO o CH<sub>3</sub>CHO.

## IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol gel

En la Tabla 2 se muestra los valores obtenidos de área superficial, volumen y diámetro promedio de poro de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sintetizados a pH=2. Hay un efecto muy marcado en relación con la temperatura de calcinación sobre las áreas superficiales obtenidas. Se puede observar que las áreas superficiales de los catalizadores calcinados a 200°C, son tres veces más grandes que las correspondientes a los catalizadores calcinados a 500°C. Asimismo, se obtienen áreas superficiales mayores para los catalizadores preparados con etanol (TiO<sub>2</sub>-E-200 °C y TiO<sub>2</sub>-E-500 °C).

**Tabla 2 Área superficial, volumen y tamaño de poro de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizador	Área superficial (As) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volumen de poro (Vp) cc g <sup>-1</sup>	Diámetro promedio de poro (Dp) Å
TiO <sub>2</sub> - P-200 °C	189	0.17	36
TiO <sub>2</sub> - P-500 °C	60	0.11	74
TiO <sub>2</sub> - E-200 °C	212	0.25	48
TiO <sub>2</sub> - E-500 °C	72	0.16	91
TiO <sub>2</sub> -P25	40		

La disminución en el área superficial con la consecuente desactivación del catalizador al aumentar la temperatura, indica un proceso de sinterización de los materiales, consistente con el aumento en el diámetro del poro y la disminución del volumen del mismo <sup>[144]</sup>.

La mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles y tiene lugar a temperaturas por arriba de los 500 °C, sin embargo, los resultados obtenidos son congruentes con el trabajo de Nádia, R. C. y colaboradores <sup>[145]</sup> quienes encontraron que el incremento de la

temperatura de calcinación entre los 600 y 700°C, causa una reducción en el área superficial específica de 14 y 6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente.

De acuerdo a la Tabla 2, los catalizadores TiO<sub>2</sub> calcinados a 200°C, exhiben un área superficial cuatro veces mayor, que la que presenta el catalizador comercial TiO<sub>2</sub>-P25. El área superficial de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-500 °C y TiO<sub>2</sub>-E-500 °C es de 1.5 y 1.8 veces mayor que la del TiO<sub>2</sub>-P25, y del doble para el TiO<sub>2</sub>-E-500 °C, en comparación con la reportada por Maira y colaboradores <sup>[59]</sup> de 35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

#### 4.1.1 Isotermas de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

Las isotermas de los cuatro catalizadores preparados se muestran en las Figuras 8 y 9. De acuerdo a la clasificación de isotermas designadas por la IUPAC <sup>[146]</sup>, en todos los casos se obtienen isotermas tipo IV y ciclos de histéresis tipo II. De acuerdo a esta clasificación, los catalizadores con isotermas tipo IV, corresponden a materiales sólidos porosos, con diámetros promedio de entre 2 y 3 nm, y que de acuerdo con su tamaño, son catalogados como mesoporos (2nm<tamaño<50 nm) <sup>[147]</sup>. Asimismo, los lazos de histéresis correspondientes a éstos catalizadores son las del tipo H2, en especial los activados a 200 °C, en donde las curvas de adsorción y desorción son irregulares y casi verticales, correspondientes al caso de poros con cuerpos grandes y radios efectivos variables, con cuellos pequeños y estrechos de forma indefinida (poros denominados cuellos de botella), aunque en la actualidad más que a este tipo de estructura, a este proceso se le relaciona con los efectos de interconexión en la red de poros <sup>[145,146]</sup>.

Nádia y colaboradores <sup>[145]</sup>, reportan que el TiO<sub>2</sub> P25 tratado térmicamente a 200°C, muestra una isoterma de adsorción de nitrógeno tipo II, pero también se le relaciona con las de tipo IV. Sin embargo, cuando las muestras son calcinadas por arriba de los 200°C, presentan una isoterma tipo IV, lo cual es indicativo de su mesoporosidad, al igual que en los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel.

Por otro lado, se corrobora que los catalizadores presentan una isoterma tipo IV, en función de los valores obtenidos de la constante de equilibrio de adsorción “C”, de acuerdo al modelo BET <sup>[148]</sup> (Anexo A3), para cada una de sus isotermas.

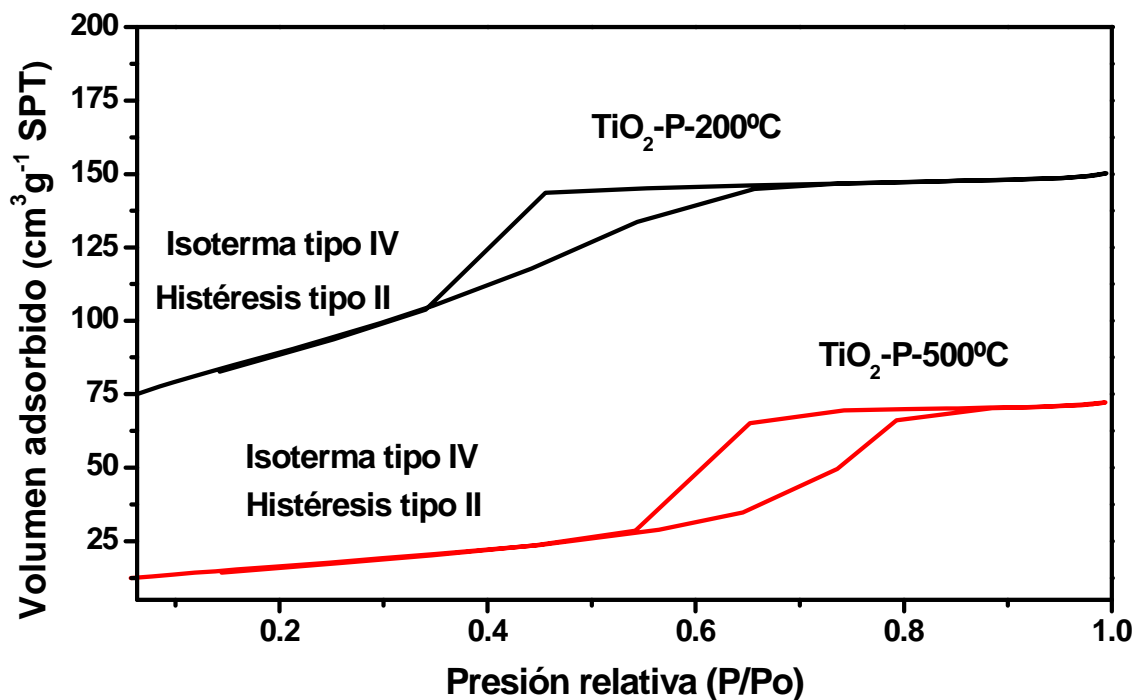


Figura 8 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-P-500°C

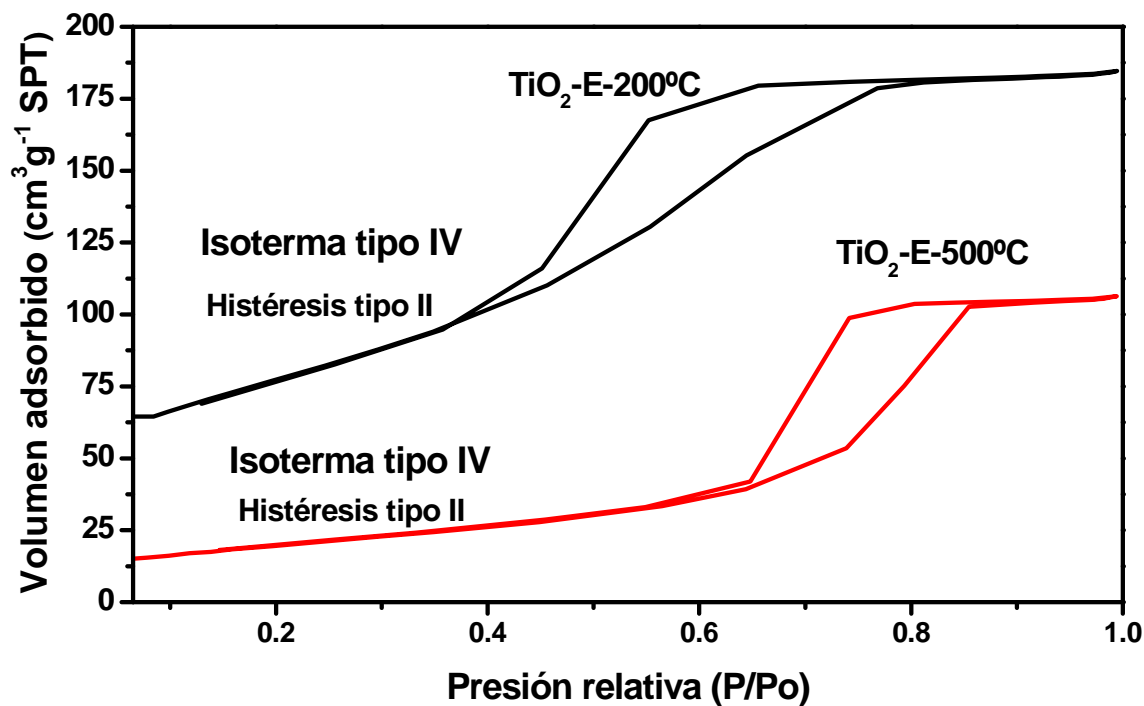


Figura 9 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-E-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C

Esta magnitud termodinámica se expresa en la ecuación (57):

$$C = e^{-(\Delta H_1 - \Delta H_c) / RT} \quad (57)$$

Donde el exponente contiene la diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el de las demás (es decir, la de condensación).

En la Tabla 3 se presentan los valores de la constante de equilibrio, "C", correspondientes para cada una de las isotermas de los catalizadores. Los cuatro catalizadores presentan un valor grande de "C", lo que implica que el calor de adsorción de la primera capa es mayor que el de condensación, además de aparecer la meseta de saturación capilar y la histéresis, todo esto característico de la isoterma tipo IV.

Se puede observar que el valor de "C" es mayor para las isotermas de los catalizadores calcinados a 500°C, lo cual se atribuye al hecho de que a pesar de que hay menor adsorción en ellos, en comparación con los calcinados a 200°C (Figuras 8 y 9), debido a la pérdida de área superficial por los procesos de sinterización, presentan una mayor fuerza de adhesión hacia el N<sub>2</sub>, esto podría ser debido al efecto que tiene la temperatura sobre la polaridad de la superficie de estos catalizadores.

**Tabla 3 Valores de la constante de equilibrio de adsorción "C" de acuerdo al modelo BET, para cada una de las isotermas de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizador	"C"
TiO <sub>2</sub> - P-200 °C	46.98
TiO <sub>2</sub> - P-500 °C	84.75
TiO <sub>2</sub> - E-200 °C	57.10
TiO <sub>2</sub> - E-500 °C	77.68

En lo que se refiere al tipo de porosidad que presentan los catalizadores preparados, no se observa efecto sobre esta propiedad por tipos de solvente ni por temperatura, ya que todos entran en la categoría de materiales mesoporos <sup>[145]</sup>.

Asimismo, se puede observar que al aumentar la temperatura de calcinación, disminuye el volumen de poro de los catalizadores. La razón principal de estos cambios en la estructura de los poros al incrementar la temperatura de calcinación, es atribuida a la sinterización y/o transformación de fase que ocurre en estos materiales (Tabla 2) <sup>[149]</sup>.

#### 4.1.2 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

En las Figuras 10 y 11, se presenta la distribución del tamaño de poro de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, en donde en cada una de ellas, se indica el tipo distribución que presentan los catalizadores, así como el diámetro promedio correspondiente. Todos los catalizadores se encuentran en el intervalo de los materiales mesoporosos, con la diferencia en el tipo de distribución de tamaños. Los catalizadores calcinados a baja temperatura (TiO<sub>2</sub>-P-200 °C y TiO<sub>2</sub>-E-200 °C) presentan una distribución mono-modal de tamaño de poro, lo que se traduce en una mayor homogeneidad de los mismos. En cambio los calcinados a alta temperatura (TiO<sub>2</sub>-P-500 °C y TiO<sub>2</sub>-E-500 °C), presentan una distribución bi-modal.

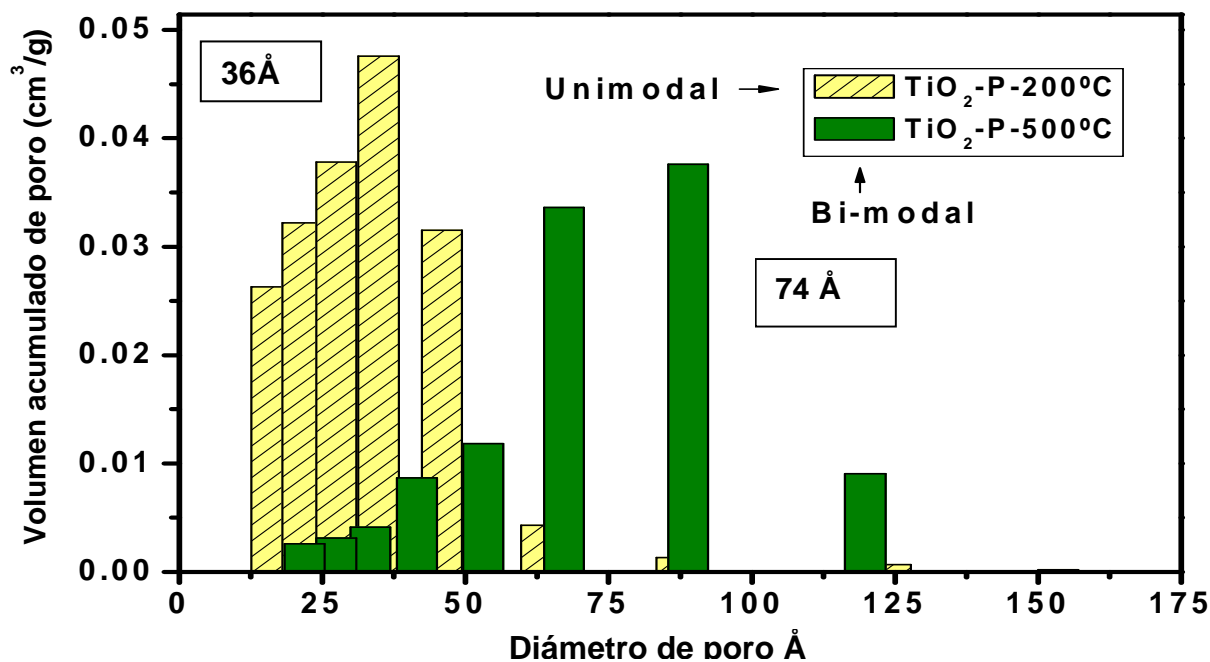


Figura 10 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-P-500°C

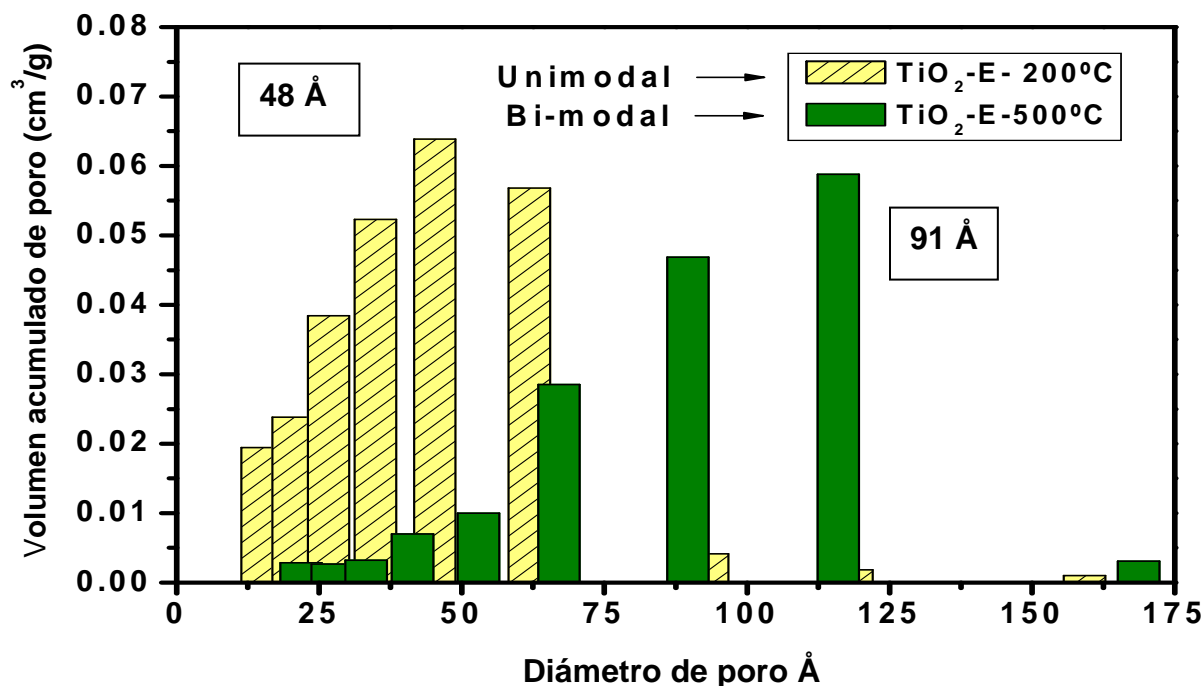


Figura 11 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-E-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C

#### 4.2 Efectos de la temperatura de calcinación y el tamaño de cristal sobre la composición de fase de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

En las Figuras 12 y 13, se muestran los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, donde se analizó el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de cristal y la composición de fases. Los difractogramas de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C, calcinados a 200°C, muestran la intensidad relativa de las principales reflexiones de Bragg de la fase anatasa (JCPDS N. 86-1157, ver Anexo 4) y también se observan las de la fase broquita (JCPDS N. 76-1937, ver Anexo 4) (Figuras 12 y 13). Sin embargo, cuando los catalizadores son calcinados a 500°C, se observa que la intensidad relativa de las reflexiones de la anatasa aumentan, en particular la (1 0 1). Por lo que respecta a las reflexiones de la broquita, la (2 1 1) disminuye de intensidad, y para el caso del TiO<sub>2</sub>-P-500°C, se observa la transformación de fase broquita a anatasa y hay una pequeña formación de la fase rutilo (1 1 0) (JCPDS N. 86-0148, ver Anexo 4) (Figura 12). En la Tabla 4 se listan las posiciones angulares para las reflexiones de cada una de las fases de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel, las cuales fueron obtenidas de manera precisa mediante una función pseudo-Voigt<sup>[135,136]</sup>.



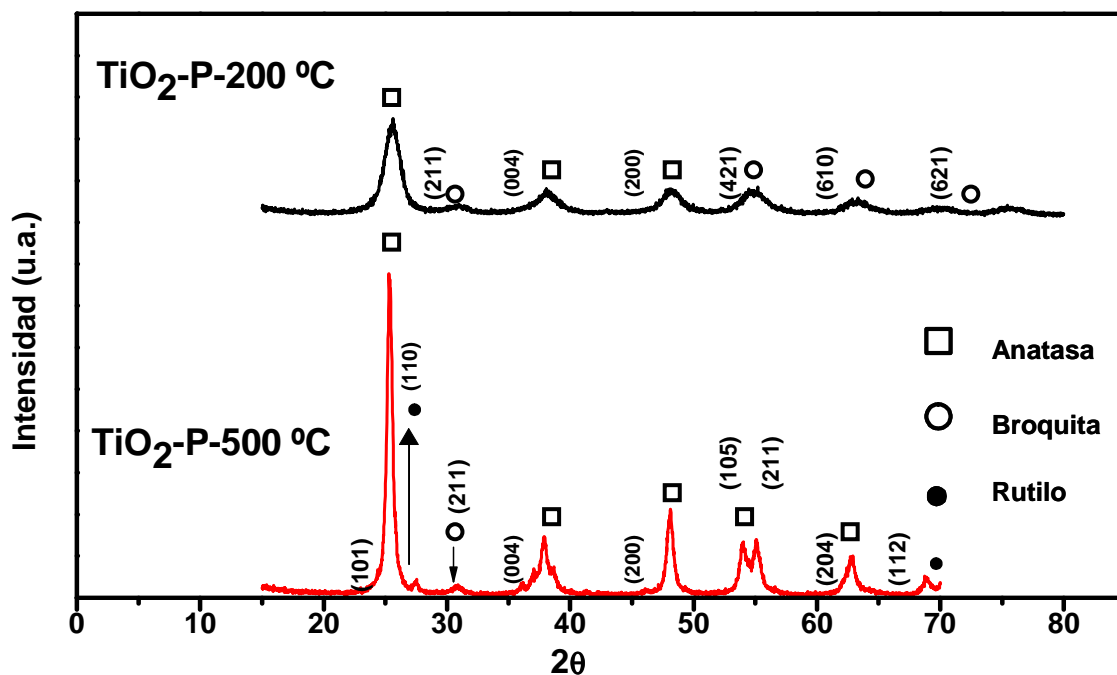


Figura 12 Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-P-500°C

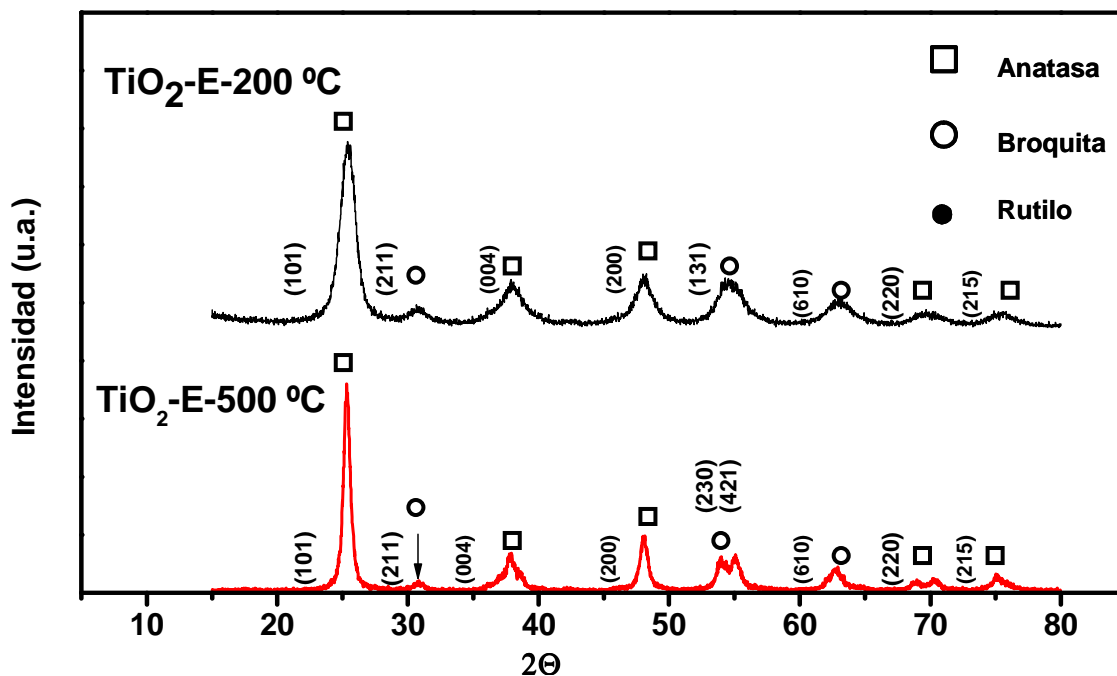


Figura 13 Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-E-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C

**Tabla 4 Variación de la posición 2θ con la temperatura de calcinación de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel**

<b>Catalizador</b>	<b>Fase</b>	<b>Plano</b>	<b>2θ (Grados)</b>
TiO <sub>2</sub> - P-200 °C	Anatasa	(101)	25.28
		(004)	37.74
		(200)	48.16
	Broquita	(211)	30.94
		(421)	55.08
		(132)	63.06
TiO <sub>2</sub> - P-500 °C	Anatasa	(101)	25.38
		(004)	37.88
		(200)	48.14
		(105)	53.71
		(211)	55.11
	Broquita Rutilo	(204)	62.72
		(211)	30.64
		(110)	27.41
		(112)	69.08
		(112)	69.08
TiO <sub>2</sub> - E-200 °C	Anatasa	(101)	25.26
		(004)	37.88
		(200)	48.24
		(220)	69.68
	Broquita	(215)	74.86
		(211)	30.74
		(131)	54.32
		(132)	63.04
TiO <sub>2</sub> - E-500 °C	Anatasa	(101)	25.32
		(004)	37.82
		(200)	48.08
		(204)	62.78
		(220)	70.18
	Broquita	(215)	75.02
		(211)	30.72
		(230)	54.05
		(421)	55.12

Para obtener cuantitativamente el porcentaje de las fases cristalinas y el tamaño promedio de cristal de cada fase, las estructuras cristalinas fueron refinadas utilizando el método Rietveld<sup>[135,136]</sup>. El refinamiento se realizó utilizando el programa FULLPROF versión 1998 de J. Rodríguez-Carbajal (Laboratorio Leon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay Francia). La secuencia de refinamiento fue: el factor de escala (SF), el corrimiento de cero (Zero), los coeficientes de fondo (BACK), los parámetros de red (a, b, c), el factor de forma (Y), los factores de asimetría (Asy 1, Asy 2) y el factor de ocupación (Occ). Los parámetros de ensanchamiento instrumental (U, V, W) se mantuvieron constantes, el perfil de los picos seleccionados fue el número 7 (Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt).

La estructura cristalina de la broquita fue refinada con la celda unitaria ortorrómbica que contiene solo átomos de titanio y oxígeno en las posiciones dadas en la Tabla 5 y que fueron ordenados de acuerdo al grupo espacial Pbc<sub>a</sub><sup>[150]</sup>. La anatasa fue modelada con una celda unitaria tetragonal conteniendo 2 átomos de titanio y cuatro de oxígeno en las posiciones dadas en la Tabla 6, distribuidos de acuerdo al grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd<sup>[150]</sup>. La celda unitaria para rutilo fue también tetragonal, sin embargo, la distribución de los átomos fue dada por el grupo espacial P4<sub>2</sub>/mm, Tabla 7<sup>[150]</sup>.

**Tabla 5 Coordenadas atómicas fraccionales de broquita**  
grupo espacial Pbc<sub>a</sub><sup>[150]</sup>

Átomo	Sitio	x	y	z
Ti	8c	0.127	0.113	-0.127
O1	8c	0.010	0.155	0.180
O2	8c	0.230	0.105	0.465

**Tabla 6 Coordenadas atómicas fraccionales de anatasa**  
Grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd<sup>[150]</sup>

Átomo	Sitio	x	y	z
Ti	4a	0.0	0.75	0.125
O	8e	0.0	0.25	u

U puede tomar valores entre 0.080(1) y 0.0843(2)

**Tabla 7 Coordenadas atómicas fraccionales de rutilo**  
**Grupo espacial P4<sub>2</sub>/mnm** <sup>[150]</sup>

Átomo	Sitio	x	y	z
Ti	2a	0.0	0.0	0.0
O	8e	v	v	0

V puede tomar valores entre 0.302 (2) Y0.307(2).

Las Figuras 14-17 muestran los perfiles de difracción de rayos X (DRX) simulados en el refinamiento Rietveld para cada uno de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-sol-gel. Los porcentajes de cada una de las fases, los tamaños de cristal promedio, los parámetros de red y la estructura correspondiente se presentan en las Tablas 8-11.

Un punto importante de resaltar, es que de acuerdo a los resultados del refinamiento Rietveld DRX que se presentan en las Figuras 14-17 y en las Tablas 8-11, se demuestra que para los cuatro catalizadores la fase mayoritaria es la anatasa, con estructura tetragonal; la fase broquita también está presente con una estructura ortorrómbica, y solamente para el caso del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500°C, la fase rutilo existe con una estructura monoclinica.

Se observa en las Tablas 8-11, que hay un crecimiento en el tamaño de cristal promedio; así como también, un incremento en la concentración de la fase anatasa en los catalizadores, en función de la temperatura de calcinación. Bowering y colaboradores <sup>[151]</sup> estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la composición y tamaño de cristal del fotocatalizador Degussa P25, en la descomposición fotocatalítica y en las reacciones de reducción del óxido nítrico, donde reportan un aumento en el tamaño de cristal de 28.0 a 30.5 nm y en el porcentaje de la fase rutilo de 23 a 28%, al elevar la temperatura de 70 a 600°C, con la consecuente disminución de la actividad fotocatalítica de la titania P25 en las reacciones de descomposición y reducción. Un argumento que se maneja, es que las concentraciones de las fases y tamaño de cristal promedio, así como su evolución con la temperatura de calcinación, están en función del medio en el cual se lleva a cabo la hidrólisis durante la preparación de los catalizadores sol-gel <sup>[150]</sup>. En nuestro caso, los catalizadores se prepararon por hidrólisis ácida, la cual favorece la presencia de las fases anatasa y broquita, y solo para el TiO<sub>2</sub>-P-500 se presentó una pequeño porcentaje de rutilo de 2.43%, Tabla 9.

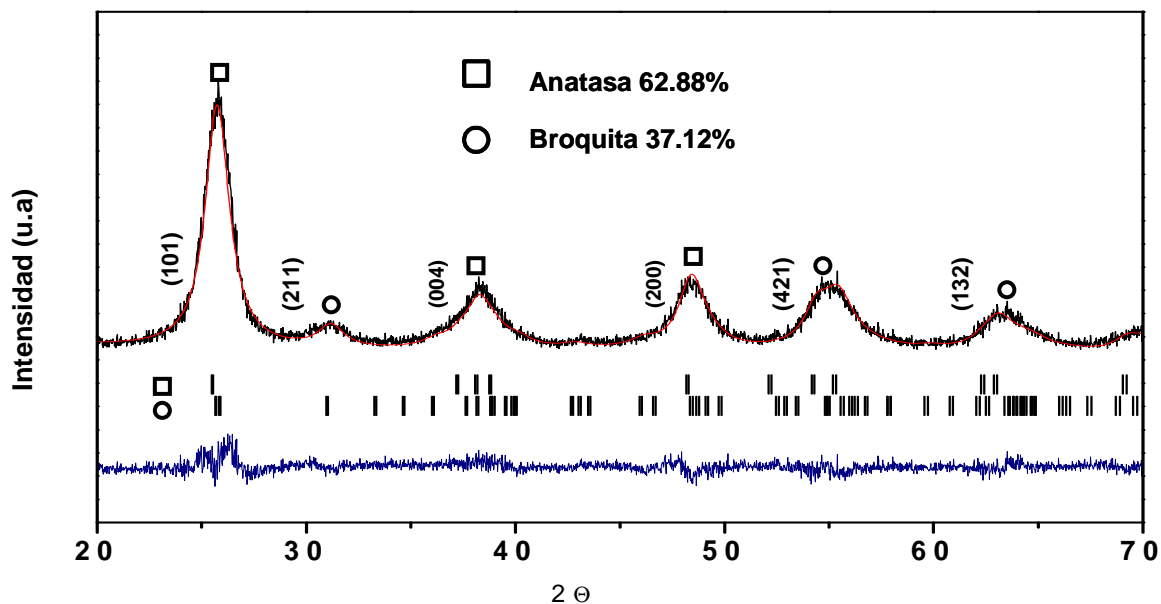


Figura 14 Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C . Las marcas de arriba corresponden a anatasa y las de abajo a broquita.

Tabla 8 Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C

Catalizador	Fase	% de fase	Tamaño de cristal (nm)	A Å	B Å	C Å
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	Anatasa*	62.88	6.96	3.790926	3.790926	9.495732
	Broquita**	37.12	6.09	9.167624	5.416461	5.210546

\* Estructura tetragonal  
 \*\* Estructura ortorrómbica

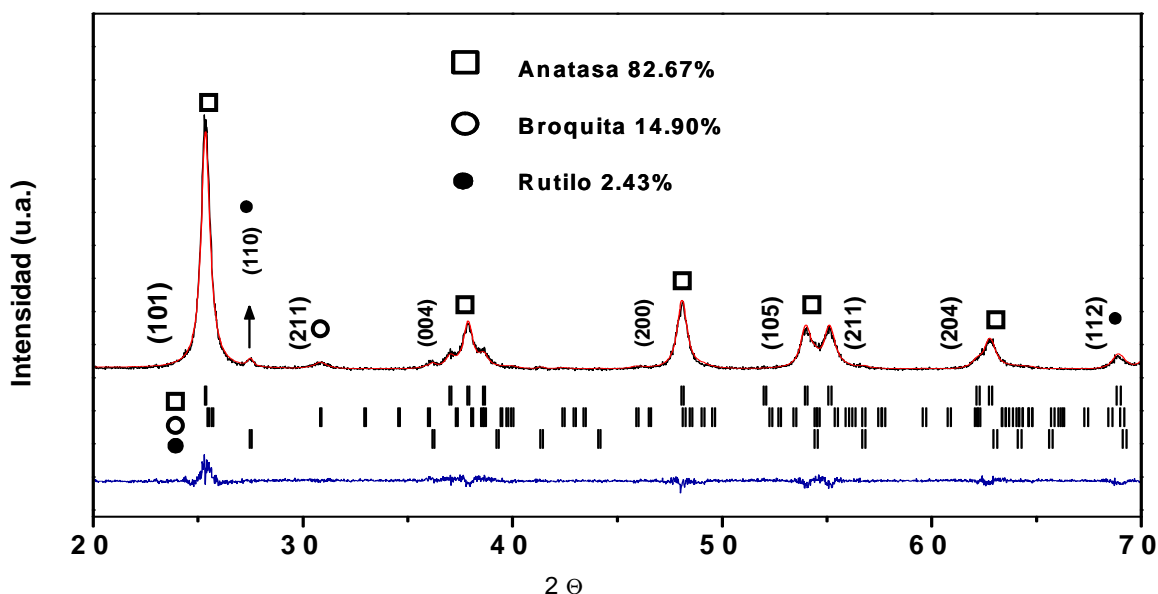


Figura 15 Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500°C . Las marcas de arriba corresponden a anatasa; las del centro a broquita y las de abajo a rutilo.

Tabla 9 Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500°C

Catalizador	Fase	% de fase	Tamaño de cristal (nm)	A Å	B Å	C Å
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	Anatasa*	82.67	20.5	3.786167	3.786167	9.506104
	Broquita**	14.90	13.1	9.142567	5.442068	5.191934
	Rutilo***	2.43	34.72	4.591337	4.591337	2.951845
* Estructura tetragonal						
** Estructura ortorrómbica						
*** Monoclínica						

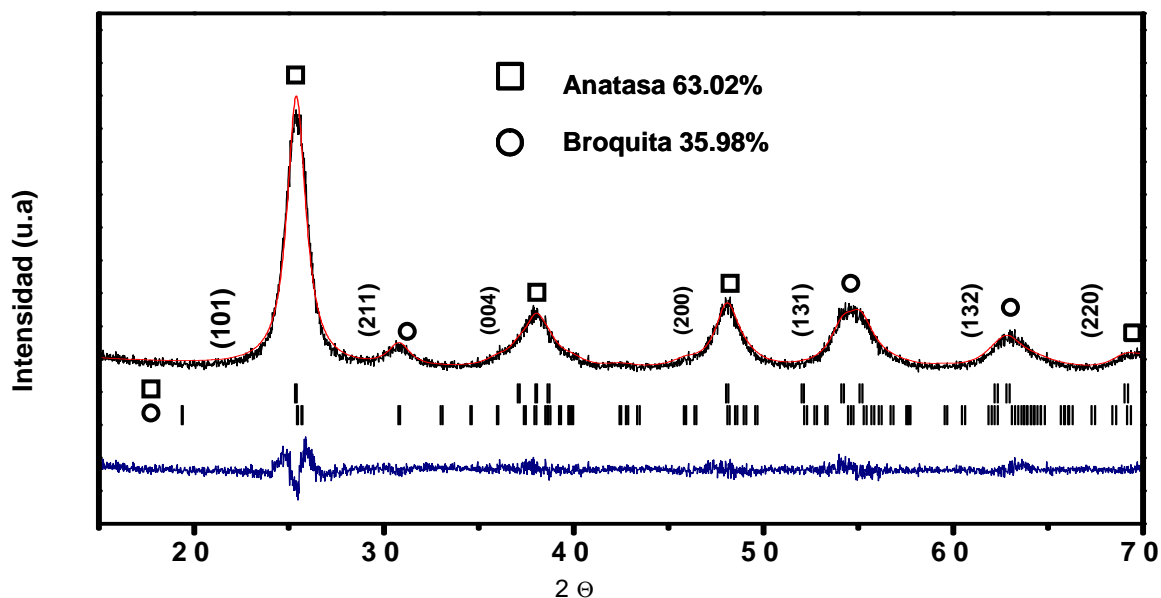


Figura 16 Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200°C; las marcas de arriba corresponden a anatasa, y las de abajo a broquita

Tabla 10 Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200°C

Catalizador	Fase	% de fase	Tamaño de cristal (nm)	A Å	B Å	C Å
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	Anatasa*	63.02	10.80	3.788464	3.788464	9.477137
	Broquita**	35.98	13.14	9.18616	5.431807	5.19384

\* Estructura tetragonal  
 \*\* Estructura ortorrómbica

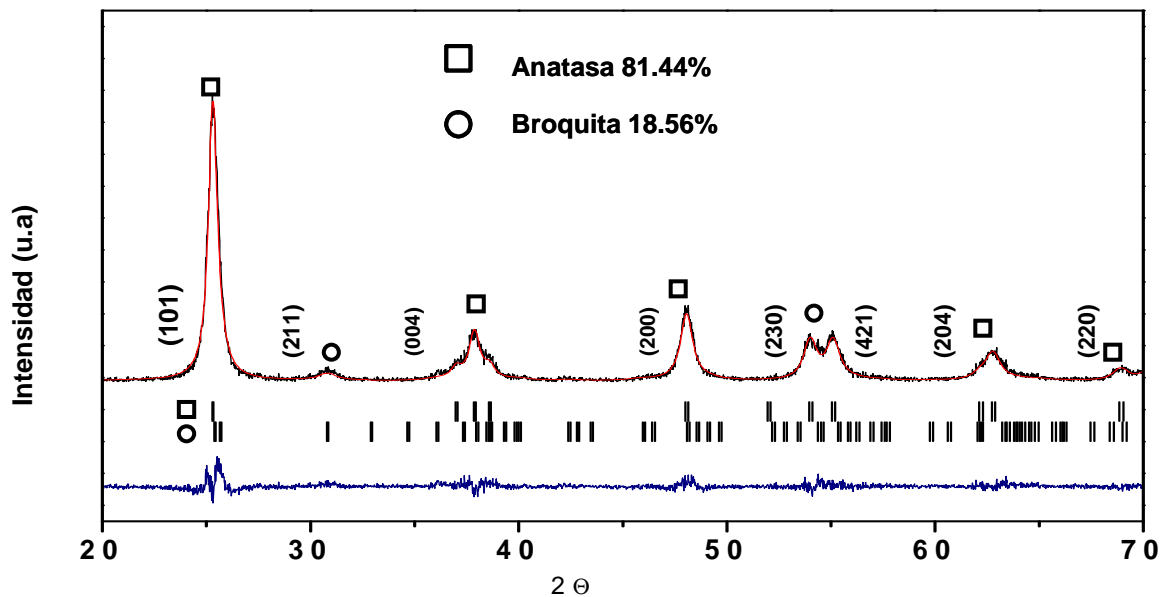


Figura 17 Patrón de difracción de rayos X del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500°C. Las marcas de arriba corresponden a anatasa y las de abajo a broquita

Tabla 11 Concentración de fase, tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld DRX del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500°C

Catalizador	Fase	% de fase	Tamaño de cristal (nm)	A Å	B Å	C Å
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	Anatasa*	81.44	26.58	3.784491	3.784491	9.495807
	Broquita**	18.56	16.70	5.131761	5.130888	5.367222

\* Estructura tetragonal  
 \*\* Estructura ortorrómbica



En estudios previos realizados por Bokhimi y colaboradores <sup>[150]</sup>, con respecto a la composición de fase como una función de la temperatura de calcinación de catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel, encontraron que entre 70-300°C se presenta la fase broquita con un porcentaje en peso de 13.6 y 13.2%, y que coexiste con las fases anatasa (84.7 y 78.6%) y rutilo (1.7 y 8.2%), respectivamente, cuando los catalizadores eran preparados con una hidrólisis ácida. También se ha reportado por Kwon, C.H. y colaboradores <sup>[152]</sup>, la aparición de la fase broquita cuando se lleva a cabo la precipitación mediante la hidrólisis ácida del alcóxido, seguida por el tratamiento térmico.

Por otro lado, de acuerdo a la termodinámica la estabilidad de las fases del TiO<sub>2</sub> disminuye en el siguiente orden: rutilo, broquita y anatasa (Figura 18), lo que sugiere que la transición de anatasa-broquita y de esta última a rutilo, o en su defecto, la transición directa de anatasa-rutilo pueden tomar lugar <sup>[153]</sup>.

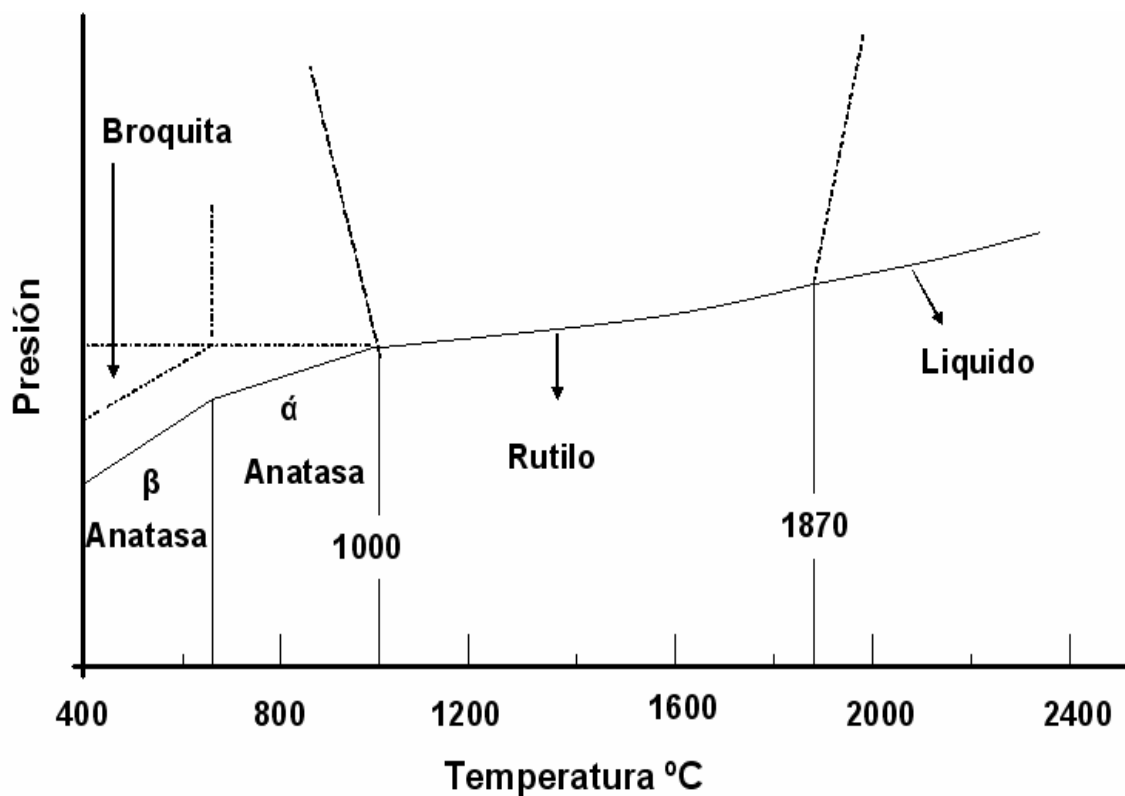


Figura 18 Relaciones de estabilidad del TiO<sub>2</sub>

Sin embargo, las relaciones entre las fases y la cinética de transición pueden ser modificadas, cuando el tamaño de cristal es pequeño <sup>[153]</sup>.

Esto es debido a que la estabilidad de la fase depende de las diferencias de energía de la superficie entre las tres fases. La anatasa con un tamaño de cristal por debajo de los 14 nm es más estable que el rutilo <sup>[154]</sup>, lo cual explica porque esta fase es sintetizada de manera preferente cuando se encuentra con tamaño nanométrico. Del mismo modo, la anatasa es más estable que la fase broquita cuando tiene un tamaño menor a 11 nm <sup>[155]</sup>, lo que sugiere que la transición de fase de broquita a anatasa puede tomar lugar.

El tamaño de cristal de las fases anatasa, broquita y rutilo de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel se determinó por medio de la ecuación de Scherrer, midiéndose en la mitad del máximo de intensidad de su pico de difracción principal <sup>[156]</sup>, los resultados se muestran en la Tabla 12. El tamaño de cristal de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C son de 7.03 y 8.34 nm, respectivamente; de estos resultados se deduce que la anatasa es más estable que la broquita, y por eso se sintetizó en mayor porcentaje. Además, estos tamaños de cristal favorecieron la transición broquita-anatasa, cuando los catalizadores se calcinaron a 500°C. En el caso del catalizador del TiO<sub>2</sub>-P-500°C, solamente hay una pequeña formación de fase rutilo (transformación broquita-rutilo). Esta formación de la fase rutilo, se atribuye al tamaño de cristal de 34.02 nm que presenta la fase broquita en este catalizador, el cual es 2.3 veces mayor que el valor que presenta en el TiO<sub>2</sub>-E-500°C (Tabla 12), lo que indica que creció, volviéndose menos estable, dando como resultado un menor porcentaje en su síntesis, además de producirse la transformación broquita–rutilo.

**Tabla 12 Relación entre el tamaño de cristal de Scherrer y la composición de fase de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Muestra	Tamaño de cristal Anatasa (TCA) (nm) (1 0 1)	Tamaño de cristal Broquita (TCB) (nm) (2 1 1)	Tamaño de cristal Rutilo (TCB) (nm) (1 1 0)	% de Fases		
				Anatasa	Broquita	Rutilo
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	7.03	18.26		62.88	37.12	-
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	22.04	34.02	27.14	82.67	14.90	27.14
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	8.34	6.66	-	63.02	35.98	-
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	20.62	14.78		81.44	18.56	

Nota: 2θ = Se indican en la tabla X

### 4.3 Banda de energía prohibida de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

La energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub>, se obtuvieron de los espectros de UV-VIS (Figuras 19 y 20) mediante la ecuación <sup>[157]</sup>:

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{m/2} \quad (58)$$

donde:

$\alpha$  = es el coeficiente de absorción

hv = es la energía de un fotón

Para una transición directa de bandas m=1:

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{1/2} \quad (59)$$

Elevando la ecuación (59) al cuadrado:

$$\alpha^2 (hv)^2 = A^2 (hv - E_g) \quad (60)$$

En la ecuación (60), la energía necesaria para que exista absorción es  $\alpha^2 (hv)^2$ ; si no hay absorción  $\alpha^2 = 0$  y la ecuación (60) queda reducida a la siguiente forma:

$$0 = A^2 (hv - E_g) \quad (61)$$

Despejando E<sub>g</sub>:

$$E_g = hv \quad (62)$$

En las graficas de las figuras 19 y 20 se observa un valor inicial de hv, el cual da una idea del ancho de la banda donde esta prohibida la absorción. A partir de ese valor, cuando  $\alpha \neq 0$ , inicia la absorción de energía y la ecuación (60) toma la forma de la ecuación de la recta.

En donde:

$$y = \alpha^2 (hv)^2, \quad x = hv$$

$$y = A^2 (x - E_g) \quad (63)$$

$$m = A^2 \text{ (intensidad de la absorción) y } b = -A^2 E_g$$

Para obtener el valor de E<sub>g</sub> de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub> se graficó  $(hv)^2 \alpha^2$  contra hv, y se calculó la energía de banda prohibida por extrapolación con el eje de las "x".

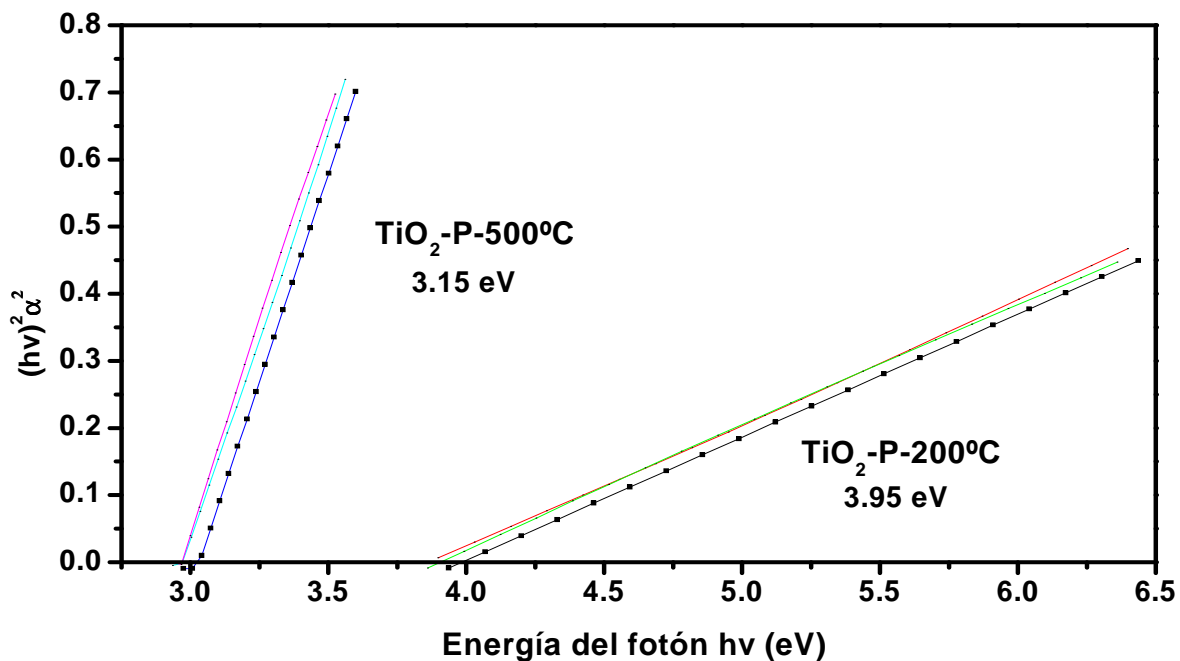


Figura 19 Espectros UV- Vis de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-P-500°C

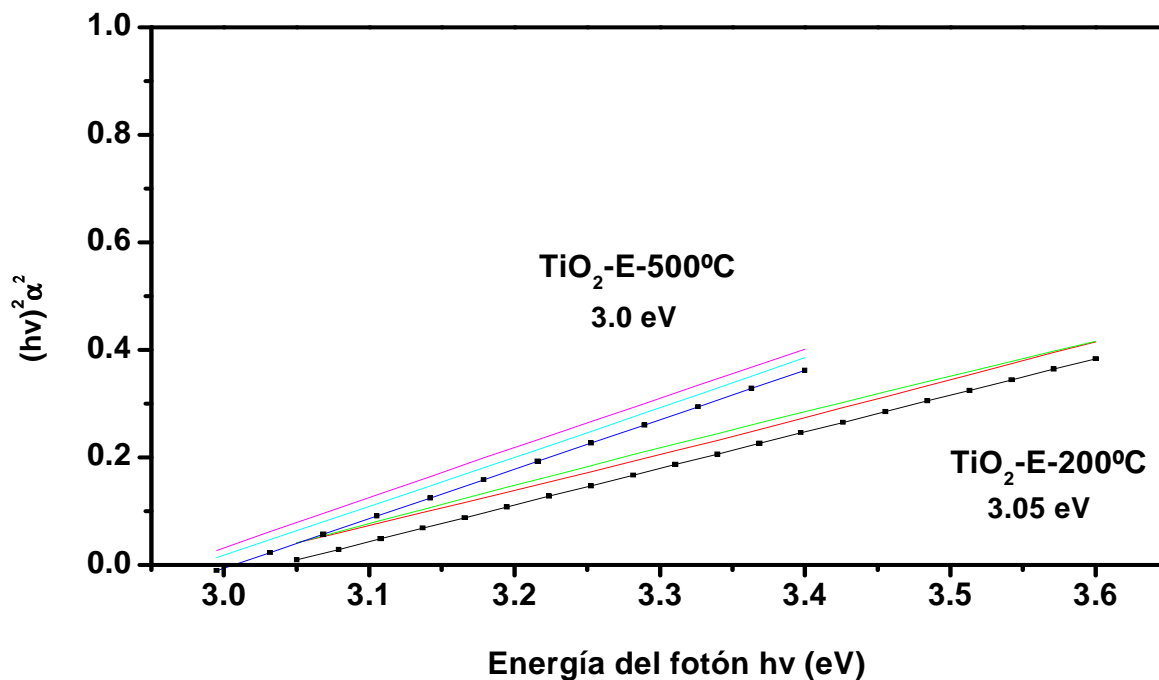


Figura 20 Espectros UV- Vis de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-E-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C

#### 4.3.1 Efecto del tamaño de cristal sobre el valor de energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

Los valores de energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel se presentan en la Tabla 13. La energía de banda prohibida, E<sub>g</sub>, del catalizador comercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 es de 3.2 eV con un tamaño de cristal de 40 nm<sup>[158]</sup>. Los valores de energía de banda prohibida para los 4 catalizadores varió de 3.05 a 3.95 eV, (Tabla 13). En especial el catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C con un tamaño de cristal de 7 nm tiene un valor de 3.95 eV, siendo éste más alto que el reportado para el catalizador comercial TiO<sub>2</sub>-P25 de 40 nm. Es decir, este catalizador presenta el efecto del tamaño del quantum, con un cambio en la estructura de la E<sub>g</sub> hacia energías más altas<sup>[159,160]</sup>.

**Tabla 13 Energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) calculada en electrón-volts de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizador	E <sub>g</sub> (eV)	Tamaño de cristal (nm)	Fase	Concentración (%)
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	3.95 (314 nm)	7.03	Anatasa	62.88
		18.26	Broquita	37.12
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	3.15 (394 nm)	22.04	Anatasa	82.67
		34.02	Broquita	14.90
		27.14	Rutilo	2.43
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	3.05 (407 nm)	8.34	Anatasa	63.02
		6.66	Broquita	35.98
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	3.0 (413 nm)	20.62	Anatasa	81.44
		14.78	Broquita	18.56
TiO <sub>2</sub> -P25	3.2 (387 nm)	40	Anatasa	70
			Rutilo	30

Esto significa que para la misma fuente de luz, hay pocos fotones con la energía requerida para generar el par electrón-hueco (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) necesario para la reacción fotocatalítica, lo que podría conducir a una disminución de la actividad del catalizador, la cual a su vez también afecta o modifica el potencial rédox del par (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>)<sup>[161]</sup>.

Por otro lado, los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-500°C, TiO<sub>2</sub>-E-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C con tamaños de cristal de 22.04, 8.34 y 20.62 nm, respectivamente, muestran un valor de E<sub>g</sub> menor en comparación con el catalizador comercial TiO<sub>2</sub>-P25, (Tabla 13), por lo que se puede esperar que todos ellos puedan aumentar su eficiencia fotocatalítica a través de una utilización más eficiente de fotones de energías más bajas <sup>[9]</sup>. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de fotoactividad obtenidos, también hay un efecto por concentración de las diferentes fases presentes en el catalizador, puesto que a pesar de que el rutilo tiene un valor E<sub>g</sub> menor que la anatasa, se ha demostrado que esta última, muestra una buena eficiencia fotocatalítica <sup>[162]</sup> (Tabla 13). Esto es debido a que la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>, desde el punto de vista fotoquímico, depende principalmente de tres factores: a) la capacidad de la generación del par electrón-hueco, 2) la eficiencia de la separación de las cargas del par fotogenerado y 3) la eficiencia de transferencia de carga de los huecos y electrones al compuesto adsorbido sobre el catalizador <sup>[44]</sup>. En este sentido, la anatasa presenta una banda de absorción óptica más amplia y una masa efectiva del electrón más pequeña en comparación con las del rutilo, lo cual conduce a una movilidad más alta de los transportadores de carga <sup>[163]</sup>. De esta forma, los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-500°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C son los que presentan mayor concentración de fase anatasa, por lo que debe haber en ellos, una mayor movilidad de los transportadores de carga hacia los compuestos adsorbidos que se quieran descomponer (en este caso, NO<sub>x</sub> y CH<sub>3</sub>CHO); por lo que se esperaría de ellos una eficiencia fotocatalítica más alta en comparación con los catalizadores calcinados a 200°C, el TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C con una menor concentración de anatasa (Tabla 13).

Por otro lado, como se comenta antes, hay que tomar en consideración que estos últimos catalizadores, presentan un menor tamaño de cristal, lo que desde el punto de vista catalítico provocará un mayor rendimiento fotocatalítico. Así, el catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C a pesar de tener un valor de E<sub>g</sub> de 3.95 eV y presentar 62.88% de fase anatasa, es el que tiene el menor tamaño de cristal de 7 nm, lo que favorece su rendimiento fotocatalítico. De lo anterior, se deduce que debe haber un compromiso entre el porcentaje de fase anatasa, el tamaño del cristal y el valor de E<sub>g</sub> óptimos para mejorar el cumplimiento fotocatalítico del catalizador.

#### 4.4 Efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de cristal de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

El tamaño de cristal promedio de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> se presenta en la Tabla 14. En el análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) del comportamiento del tamaño promedio de los policristales de los catalizadores, se puede observar que hay un efecto térmico sobre la evolución de su crecimiento, ya que después del tratamiento a 500°C, aumenta su tamaño (Figuras 21-24). En las Figuras 21A-24A se muestra la distribución del tamaño de cristal y su valor promedio de cada uno de los catalizadores.

De acuerdo a las micrografías MET mostradas en las Figuras 21 y 22 de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub> preparados con 2-propanol y etanol y calcinados a 200°C; es posible observar la formación de agregados irregulares de policristales que presentan un tamaño de cristal promedio de 7.52 y 9.01 nm, Figuras 21A y 22A.

En las Figuras 23 y 24 que corresponden a los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub> preparados con 2-propanol y etanol y calcinados a 500°C; de acuerdo al análisis de estas micrografías, es posible observar el notable crecimiento de los policristales de TiO<sub>2</sub>, mostrando un tamaño de cristal promedio de 22.32 y 20.09 nm, respectivamente, (Figuras 23A, 24A y Tabla 14), seguido por la transformación de fase, como se muestra en los resultados de DRX, (Figuras 12 y 13).

Los tamaños de cristal promedio obtenidos por MET están en concordancia con los obtenidos en los resultados DRX.

**Tabla 14 Tamaño de cristal promedio de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel determinados por MET**

Catalizador	Tamaño promedio de cristal (nm)
TiO <sub>2</sub> - P-200 °C	7.52
TiO <sub>2</sub> - P-500 °C	22.32
TiO <sub>2</sub> - E-200 °C	9.08
TiO <sub>2</sub> - E-500 °C	20.09

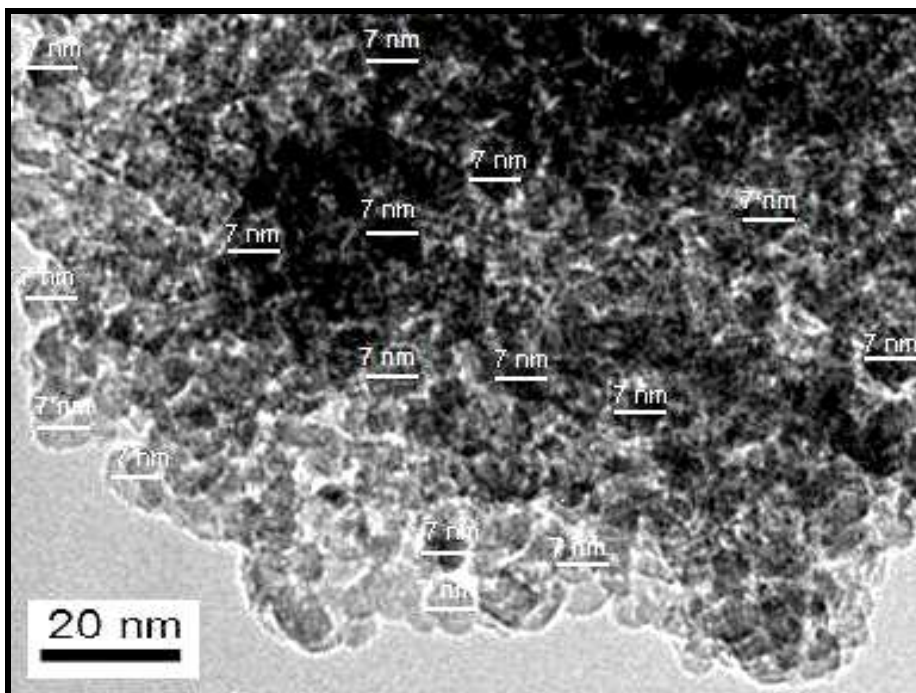


Figura 21 Micrografía del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200 °C

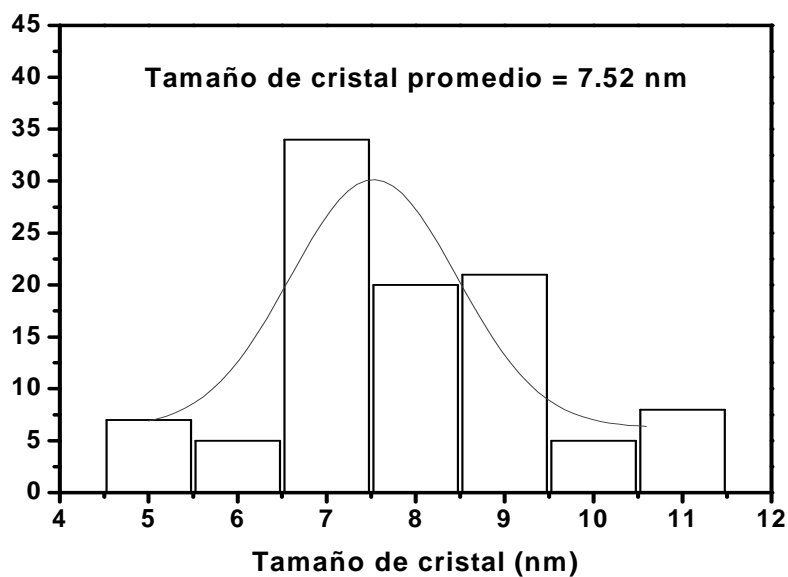


Figura 21A Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200 °C



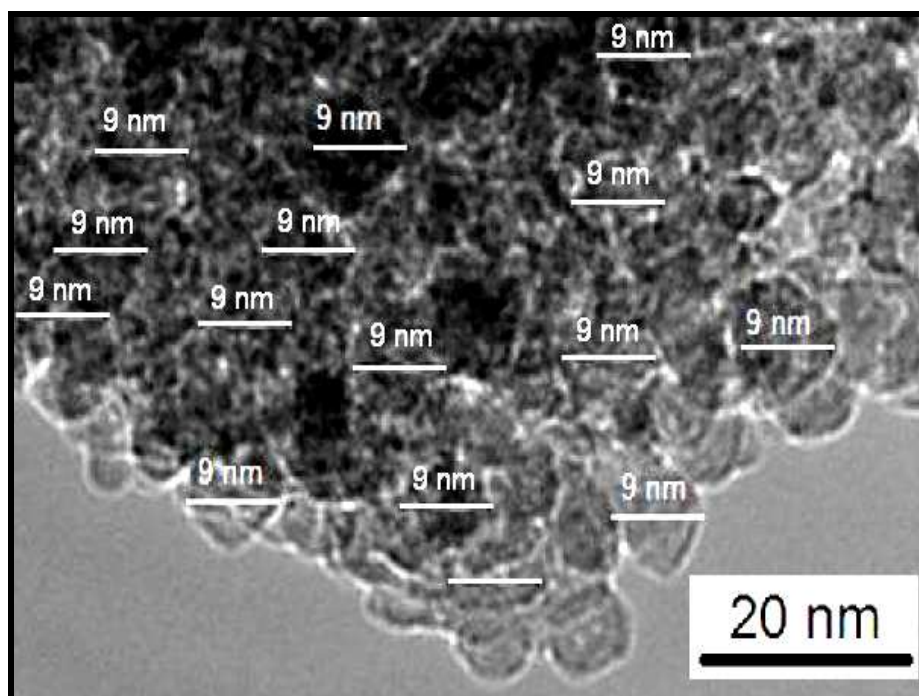


Figura 22 Micrografía del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200 °C

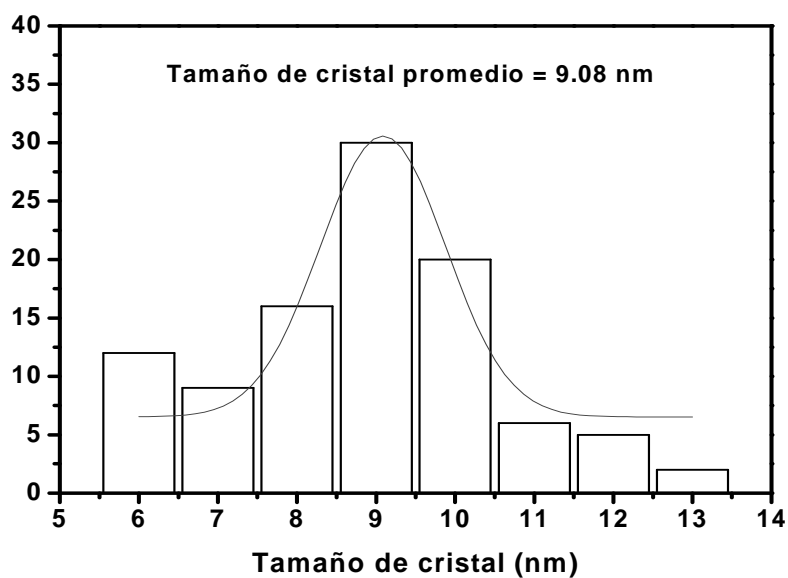


Figura 22A Distribución del tamaño de cristal del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200 °C

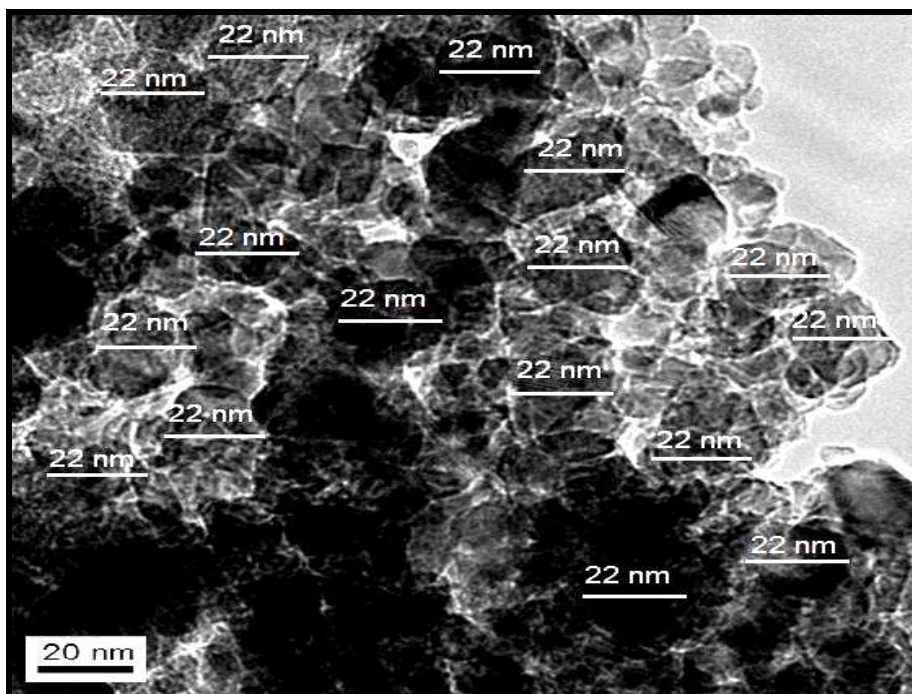


Figura 23 Micrografía del catalizador  $\text{TiO}_2$ -P-500 °C

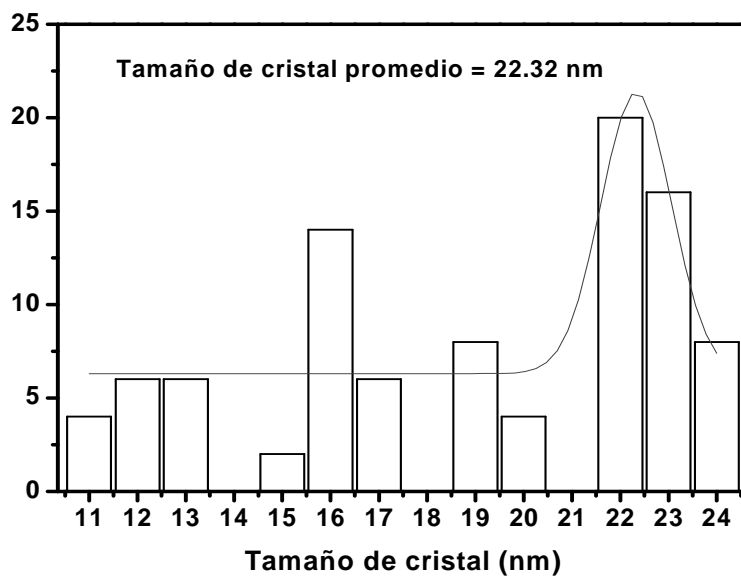


Figura 23A Distribución del tamaño de cristal del catalizador  $\text{TiO}_2$ -P-500 °C

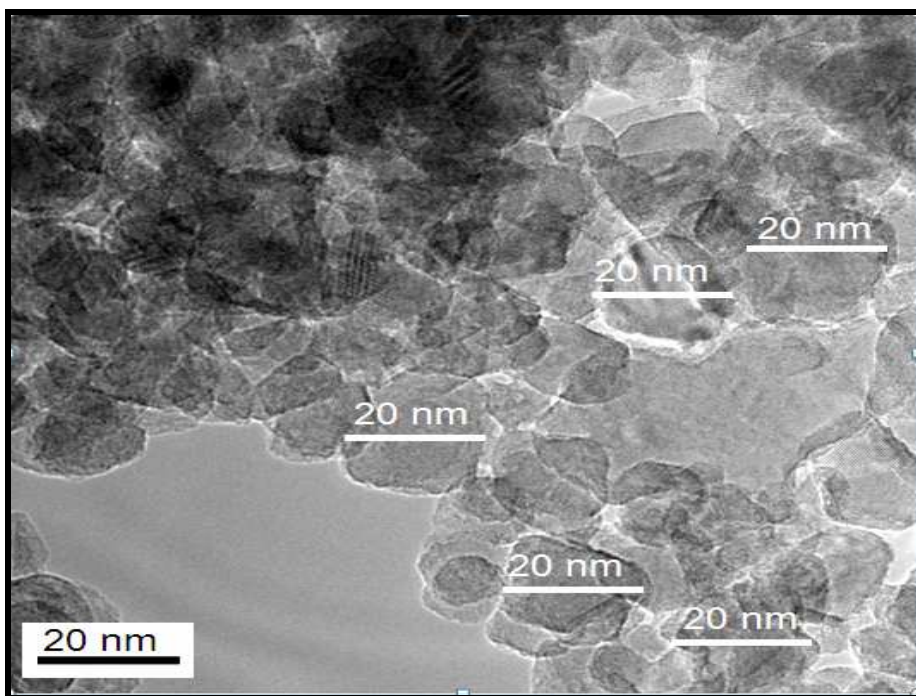


Figura 24 Micrografía del catalizador  $\text{TiO}_2$ -E-500°C

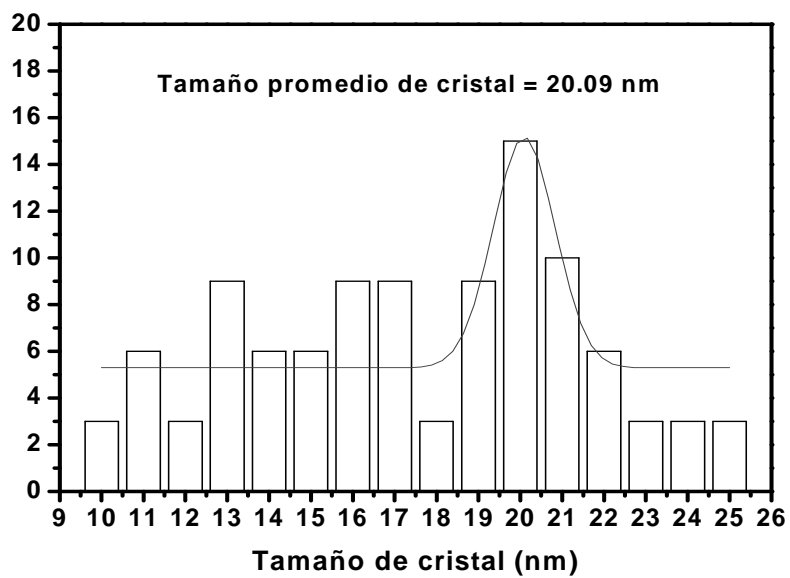


Figura 24A Distribución del tamaño de cristal del catalizador  $\text{TiO}_2$ -E-500 °C

En las micrografías obtenidas de los catalizadores (Figuras 21-24), se puede observar que los cristales se aglomeran formando estructuras de morfología compleja, cuando el tratamiento térmico es a baja temperatura. Por otra parte, cuando se calcinan a alta temperatura se presenta una aglomeración compacta o cerrada, lo que pudiera ser la responsable de la estructura mesoporosa, la cual se define como una monodispersión uniforme de los mesoporos<sup>[164]</sup>.

#### 4.4.1 Determinación de las zonas de anatasa, broquita y rutilo en los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

Mediante la selección de un cristal en las diferentes zonas de las micrografías de los cuatro materiales sintetizados, se obtuvo el patrón de difracción individual y además se midieron sus correspondientes distancias interplanares con el programa Digital Micrographs, las cuales se compararon con las tarjetas clasificadas del (J.C.P.D.S.) para el TiO<sub>2</sub>, determinándose de esta forma la estructura del cristal en la dirección correspondiente (hkl). En las Figuras 25-28 se muestran las zonas de anatasa, broquita y rutilo encontradas, indicándose la región de donde fue seleccionado el cristal, así como su respectivo patrón de difracción. También se muestra una ampliación de los cristales que corresponden a la fase anatasa.

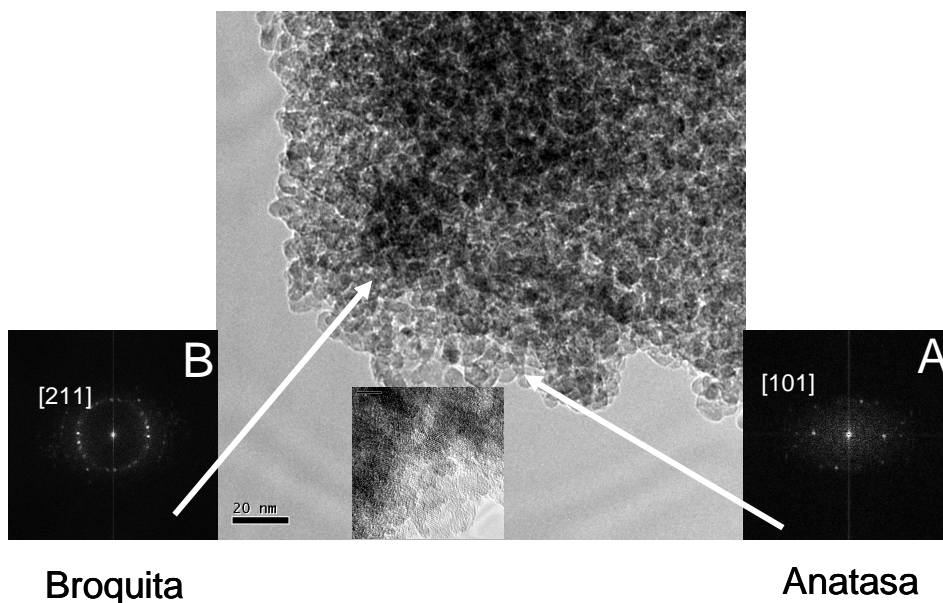


Figura 25 Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200 °C

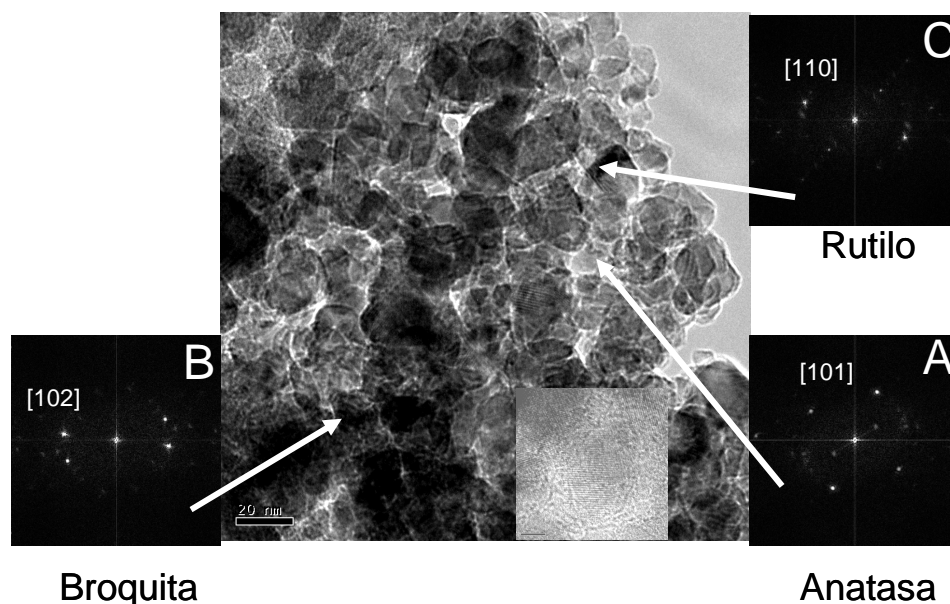


Figura 26 Zonas de las fases anatasa, broquita y rutilo, del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500 °C

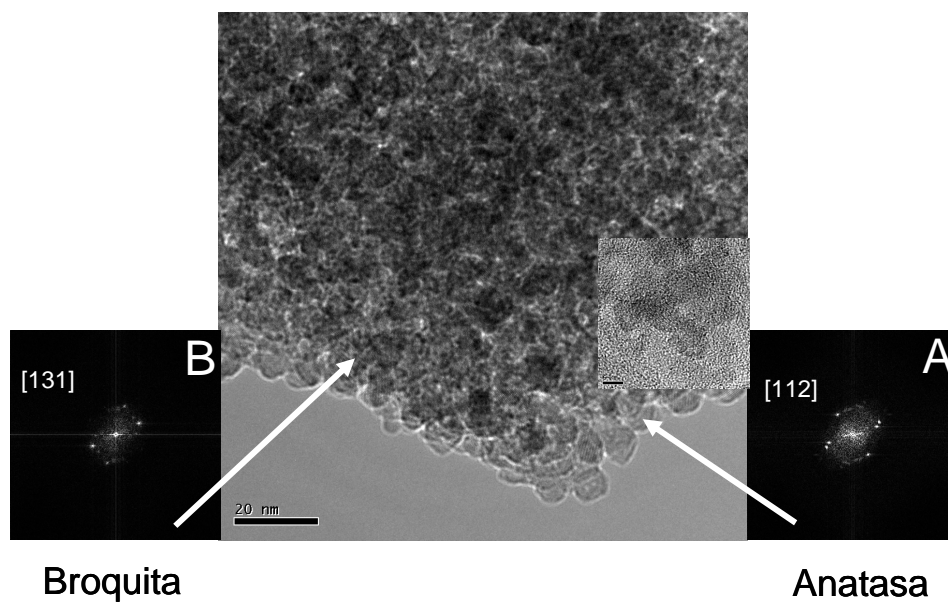
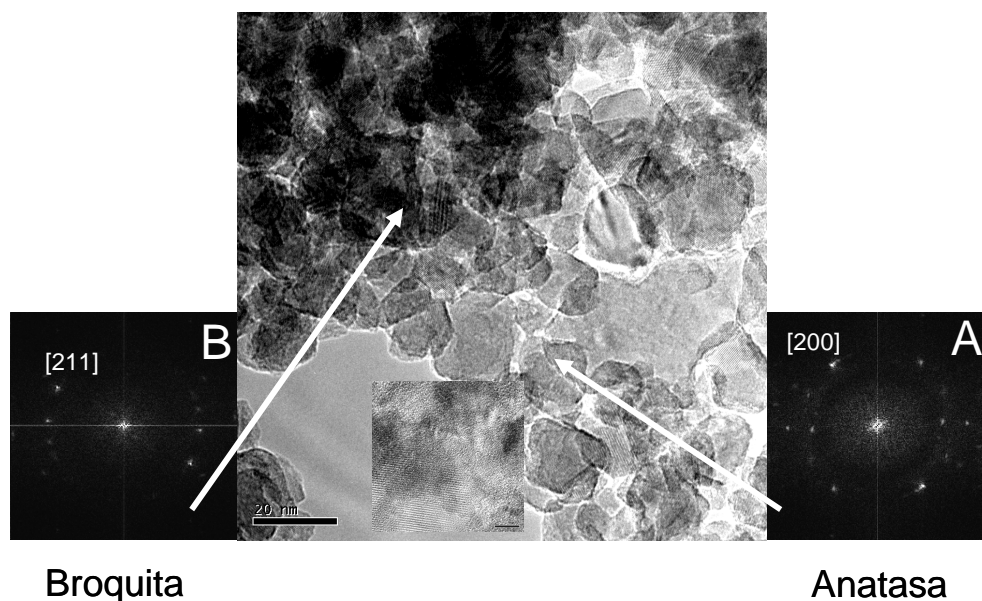


Figura 27 Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200 °C



**Figura 28 Zonas de las fases anatasa y broquita del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500°C**

En la Tabla 15 se muestran las distancias interplanares medidas para cada uno de los cristales seleccionados en las micrografías, con sus respectivas direcciones (hkl) y la fase a la cual corresponden.

**Tabla 15 Determinación de las zonas de anatasa, broquita y rutilo en los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizador	Cristal seleccionado	Distancia interplanar (nm)	[h k l]	Fase
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	A	0.352	[1 0 1]	Anatasa*
	B	0.289	[2 1 1]	Broquita**
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	A	0.352	[1 0 1]	Anatasa*
	B	0.247	[1 0 2]	Broquita**
	C	0.324	[1 1 0]	Rutilo***
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	A	0.233	[1 1 2]	Anatasa*
	B	0.168	[1 3 1]	Broquita**
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	A	0.189	[2 0 0]	Anatasa*
	B	0.289	[2 1 1]	Broquita**

\*JCPDS N. 00-021-1272, \*\* JCPDS N. 01-076-1934, \*\*\* JCPDS N. 00-021-1276, Anexo 5

#### 4.5 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la presencia de iones hidroxilo en la superficie de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel

La evaluación de la presencia de grupos OH en la estructura de los materiales sintetizados se llevó a cabo por espectroscopia FTIR. Las Figuras 29-32 muestran los espectros FTIR obtenidos a 25°C, los cuales fueron evaluados fotocatalíticamente. Posteriormente, se obtuvieron las bandas IR de estos materiales, llevando a cabo un perfil de calentamiento “in situ” hasta los 400°C.

Para los cuatro catalizadores se presentan las mismas bandas, las cuales se describirán a continuación tomando como referencia al TiO<sub>2</sub>-P-200°C, Figura 29. Se presentan dos bandas intensas, la correspondiente al alargamiento vibracional atribuida a los grupos OH provenientes del agua ocluida a 3205 cm<sup>-1</sup> [165] y la de flexión del enlace O-H de la molécula del H<sub>2</sub>O a 1620 cm<sup>-1</sup> [165]. También hay otra banda, la atribuida al alargamiento vibracional de los grupos OH enlazados a los átomos de Ti ( $\equiv$ Ti-OH) a los 3648 cm<sup>-1</sup> [166]. Por otro lado, aparecen las bandas de alargamiento vibracional y la de flexión asignadas al enlace C-H a 2927 y 1464 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, debidas a la presencia de los grupos alquilo (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), provenientes del alcóxido (materia orgánica residual) [167]. Las posiciones de las bandas para los cuatro catalizadores de TiO<sub>2</sub> se indican también en la Tabla 16.

**Tabla 16 Posiciones de las bandas de los grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel a 25°C**

Catalizadores	Posición de las bandas cm <sup>-1</sup>				
	Alargamiento vibracional	Alargamiento vibracional	Alargamiento vibracional	Flexión	Flexión
	$\equiv$ Ti-OH	O-H	C-H	C-H	O-H
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	3648	3205	2927	1464	1620
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	3655	3445	2928	1464	1617
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	3713	3320	2927	1412	1610
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	3677	3371	2943	1438	1633

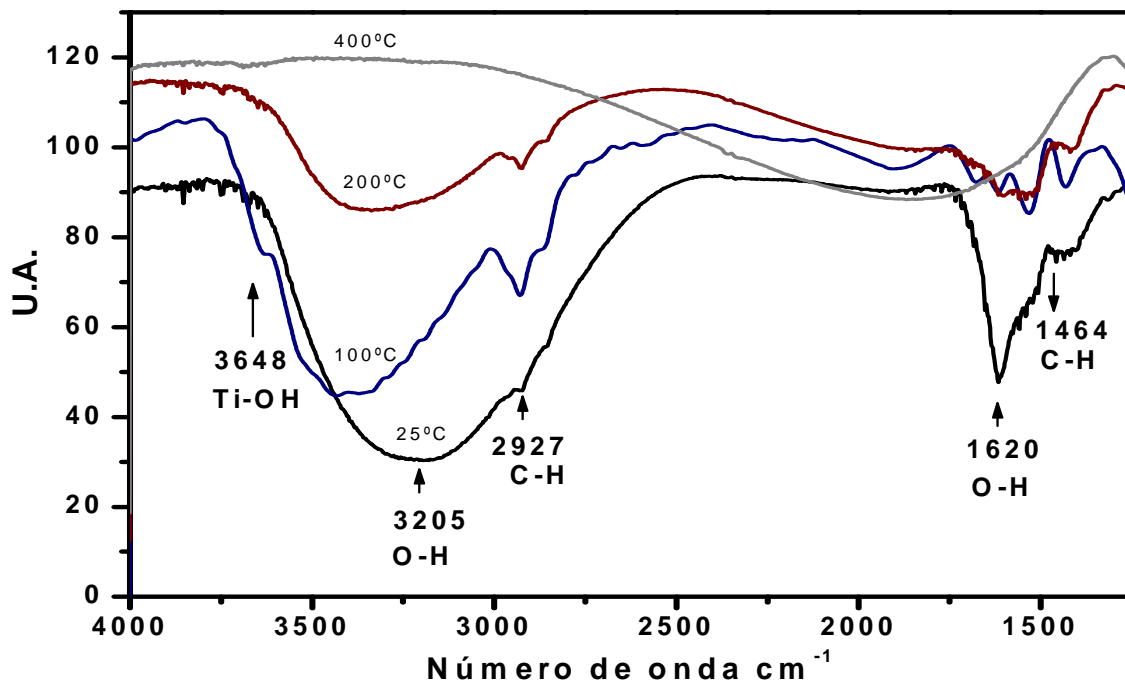


Figura 29 Espectro FTIR del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200 °C

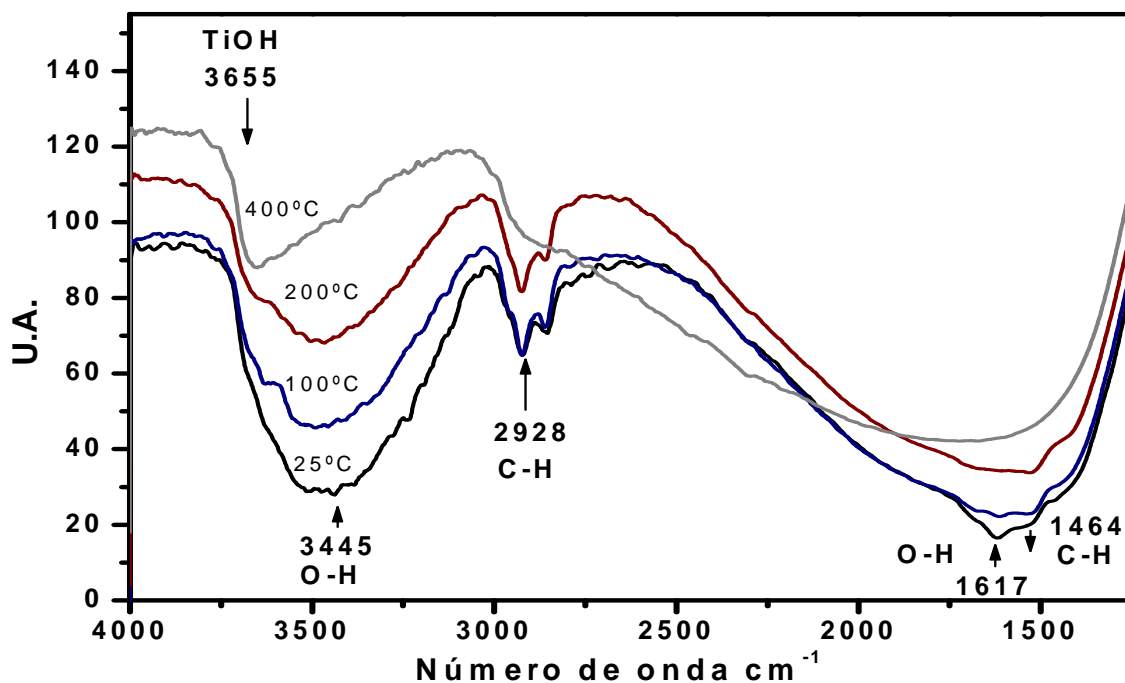


Figura 30 Espectro FTIR del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500 °C



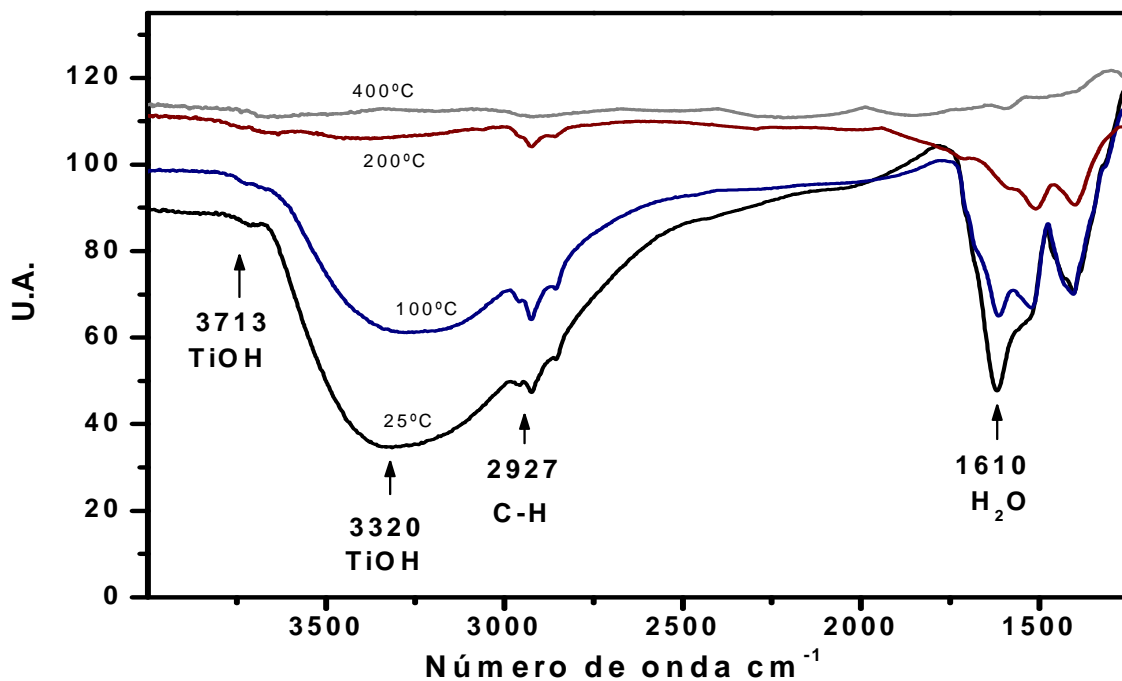


Figura 31 Espectro FTIR del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200 °C

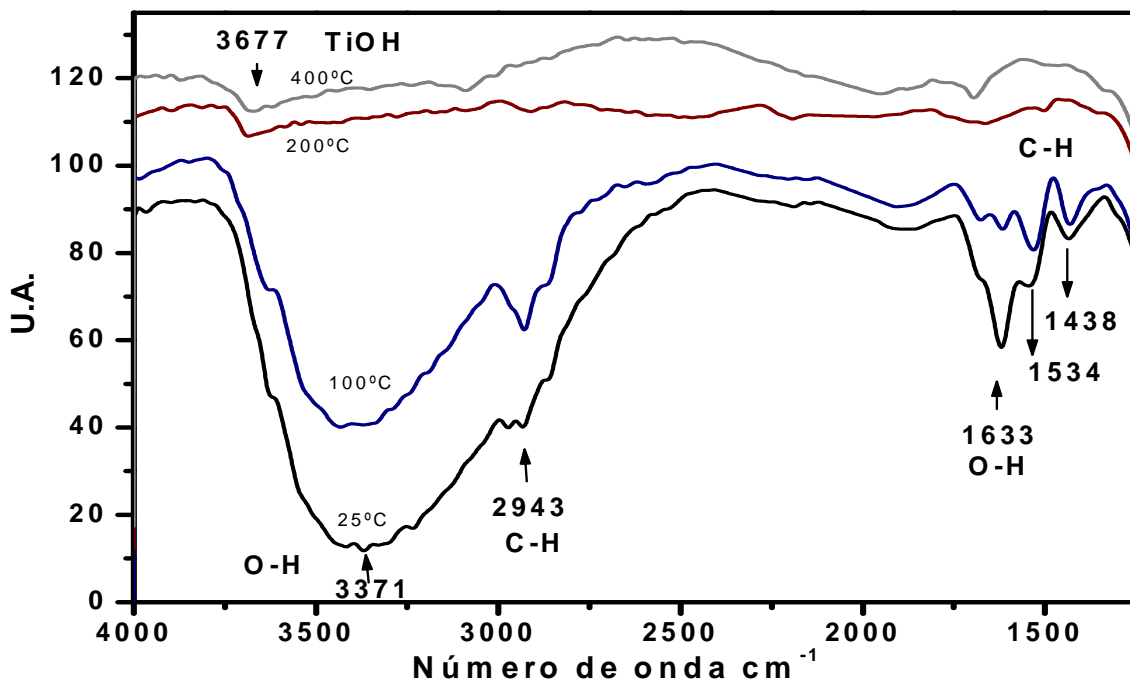
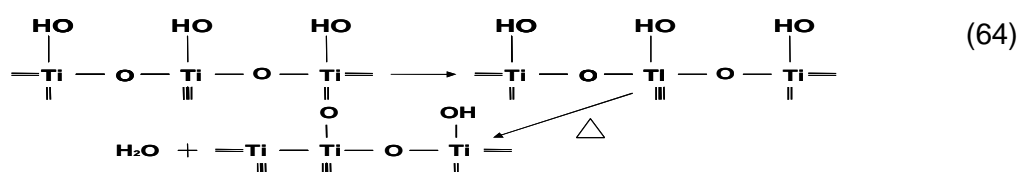


Figura 32 Espectro FTIR del catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500 °C

De acuerdo a los resultados anteriores se confirma la presencia de iones hidroxilo en la estructura de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> calcinados a baja y alta temperatura, siendo esto de gran relevancia, ya que ellos desempeñan el papel de agentes oxidantes poderosos en los procesos de fotodegradación de contaminantes. De acuerdo al perfil de calentamiento efectuado en los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-500°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C (Figuras 28 y 30), se puede observar que a medida que se fue aumentando la temperatura, la intensidad de las bandas asociadas a los grupos hidroxilo estructurales ( $\equiv\text{Ti-OH}$ ) disminuyeron gradualmente y las moléculas de agua adsorbidas son desorbidas de la superficie de los mismos, presentándose la deshidroxilación de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta pérdida de grupos OH estructurales es mas marcada para el TiO<sub>2</sub>-E-500°C. Los tratamientos térmicos dados a los catalizadores pueden ser descritos en tres etapas. En la primera, son secados y su volumen disminuye. La red del óxido se deforma debido a que las fuerzas capilares causan una contracción del líquido. En la segunda, los líquidos fluyen a través de los poros y llegan a la superficie para después evaporarse. La última etapa empieza cuando los poros están vacíos. Durante ella no sucede una variación en la dimensión de la red. En su lugar se lleva a cabo una deshidroxilación en su superficie (Figura 33).

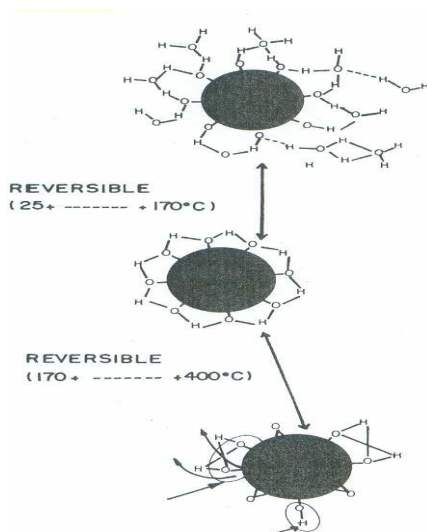


Figura 33 Deshidroxilación de la superficie del TiO<sub>2</sub>

En los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C, los cambios en la intensidad de las bandas IR descritas para los catalizadores calcinados a 500°C, son más pronunciados ya que las bandas desaparecen a la temperatura de 400°C, dando como resultado una mayor deshidroxilación de la superficie de los mismos (Figuras 29 y 31).

#### 4.6 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>

En las Figuras 34 y 35 y en la Tabla 17, se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub>, y la de un testigo TiO<sub>2</sub>-P25, en la descomposición de NO en función del tiempo de reacción.

**Tabla 17 Conversión fotocatalítica de NO a los 150 minutos de reacción de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

Catalizador	% de Conversión fotocatalítica de NO	
	NO = 10±1 ppm	NO = 50±2 ppm
TiO <sub>2</sub> -P-200°C	89	81
TiO <sub>2</sub> -P-500°C	80	70
TiO <sub>2</sub> -E-200°C	89	79
TiO <sub>2</sub> -E-500°C	70	34
TiO <sub>2</sub> -P25	50	12

Los catalizadores de TiO<sub>2</sub> se expusieron a la luz UV con un flujo de NO= 10±1 ppm y 50±2 ppm. Para la primera concentración se observa una actividad inicial alta hasta los 30 minutos, la cual partir de este punto empieza a decrecer paulatinamente, hasta que a los 60 minutos permanece constante; esto indica que la superficie de los catalizadores está saturada. Para la segunda concentración se observa el mismo comportamiento, a diferencia que en este caso, la alta actividad de los catalizadores decae más rápidamente, es decir a los 9 minutos, y prácticamente permanece constante hasta los 150 minutos de reacción.

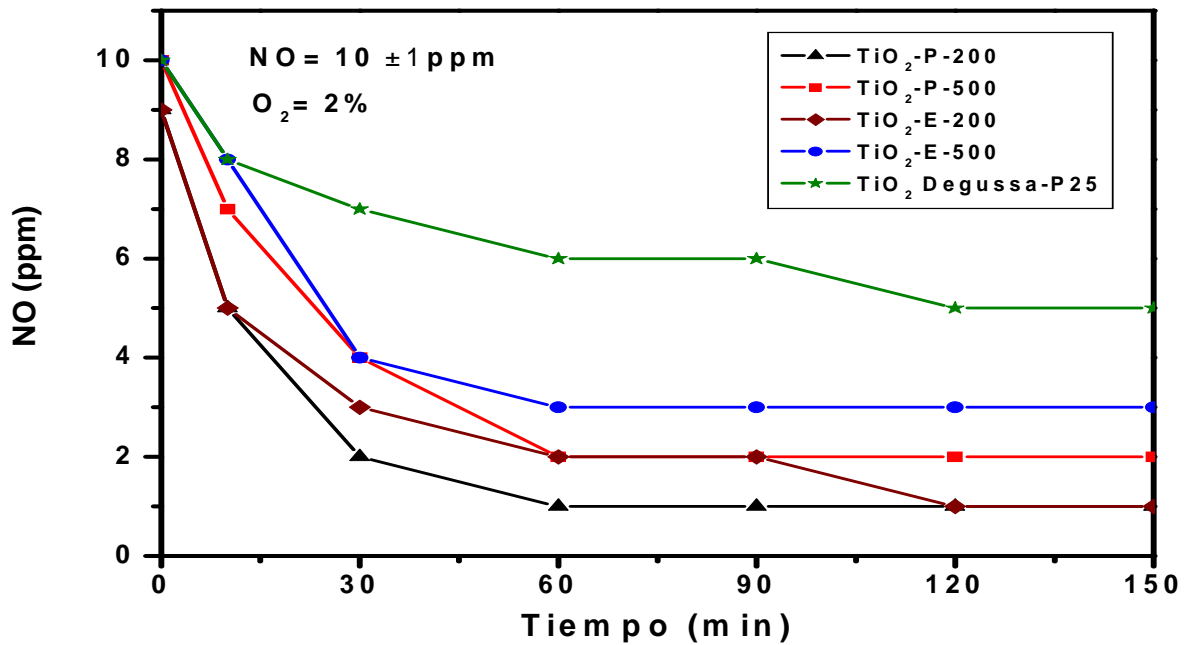


Figura 34 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  en la descomposición de  $\text{NO}$  en función del tiempo de reacción, con  $\text{NO}=10\pm 1$

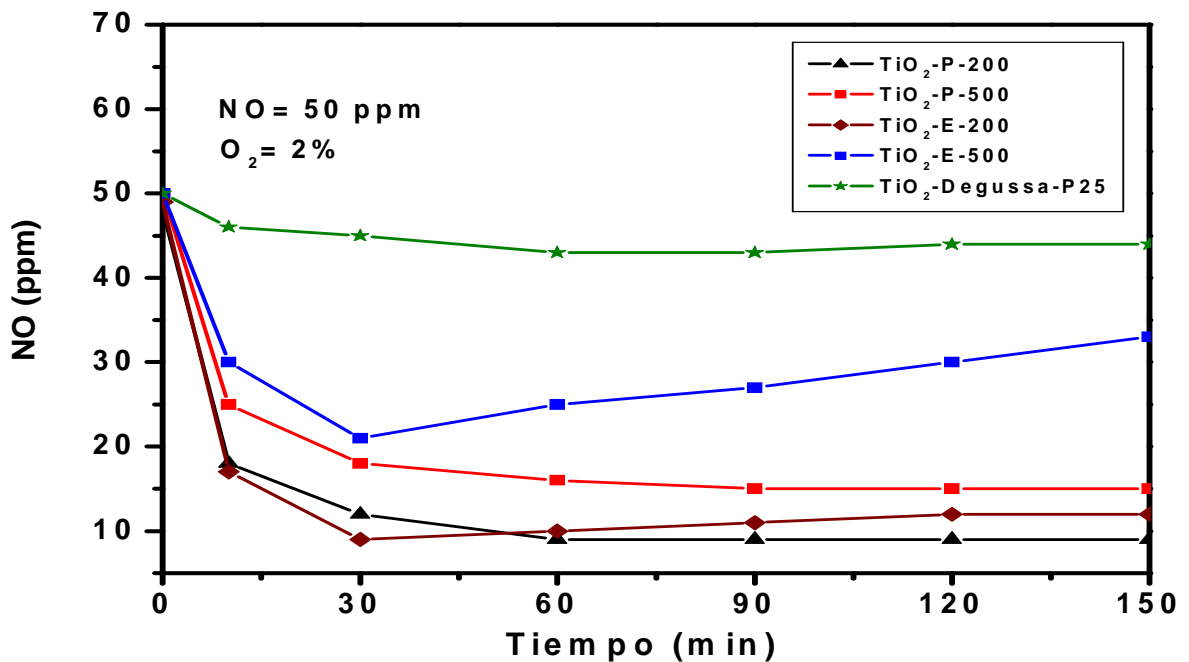


Figura 35 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  en la descomposición de  $\text{NO}$  en función del tiempo de reacción, con  $\text{NO}=50\pm 2$

En particular para el TiO<sub>2</sub>-E-500°C, a partir de los 60 minutos se observa que la concentración de NO empieza a aumentar, mostrando con esto la completa desactivación de este catalizador.

Por otro lado, en ambas concentraciones de NO, los catalizadores calcinados a 200°C y sintetizados con los alcoholes ramificado y lineal presentan la misma eficiencia, Tabla 17. Para el caso de los catalizadores calcinados a 500°C, si hay una diferencia en cuanto a la eficiencia mostrada para ambas concentraciones de NO y tipo de alcohol utilizado, siendo más pronunciada para el caso de NO=50±2 ppm; ya que para esta concentración el % de conversión que muestra el TiO<sub>2</sub>-P-500 °C es del doble en comparación con el TiO<sub>2</sub>-E-500°C, Tabla 17.

En todos los casos como se observa en la tabla 17, para NO=50±2 ppm se presenta una disminución en la fotodescomposición del NO. Asimismo, el orden de eficiencia se mantiene. La mayoría de los fotocatalizadores cuando se someten a pruebas de actividad a alta concentración del contaminante, cambian sustancialmente su eficiencia, en algunos casos llegan a pasivarse casi totalmente, es por ello que es necesario resaltar el comportamiento del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C, ya que este no pierde de manera notable su eficiencia a alta concentración de NO, y si se le compara con el catalizador testigo TiO<sub>2</sub>-P25, presenta un porcentaje de conversión casi 7 veces mayor, a partir de los 120 min de reacción (Tabla 17). Además, en términos generales para ambas concentraciones de NO, todos los catalizadores de TiO<sub>2</sub> son más eficientes que el comercial TiO<sub>2</sub>-P25.

Por lo regular, los procesos de degradación fotocatalítica están diseñados para operar a bajas concentraciones de contaminantes, ya sea en estado líquido o gaseoso, es por ello que la máxima eficiencia alcanzada por los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel, fue a baja concentración de NO (10±1 ppm). Por lo cual, cuando la concentración de entrada de NO aumenta a 50±2 ppm la conversión de NO disminuye para los mismos. La disminución en la eficiencia al aumentar la concentración de NO es congruente con los resultados de Wang y colaboradores <sup>[168]</sup>. Esta observación permite hacer la predicción cualitativa con respecto a la velocidad de la reacción, la cual está limitada por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde la reacción es de primer orden a bajas concentraciones y de orden cero a altas concentraciones. Este modelo emplea las ecuaciones (65) y (66) para determinar la velocidad de desaparición del NO si la concentración de oxígeno permanece constante <sup>[168]</sup>.

$$r = \frac{k KC}{1 + KC} \quad (65)$$

$$-r_{NO} = -\frac{d_{CNO}}{dt} \quad (66)$$

Donde: k es la constante de la velocidad de la reacción

K es la constante de equilibrio de adsorción

-r<sub>NO</sub> es la velocidad de desaparición de NO

De acuerdo a la ecuación (65), cuando se tiene una baja concentración de NO (10±1 ppm), implica que KC≪1 por lo tanto  $r \approx k KC$ , es decir, la velocidad depende de la concentración, teniéndose una reacción de primer orden y para este caso la cobertura de la superficie del sólido es baja. Para la concentración de NO alta (50±2 ppm), KC ≫1 por lo que  $r \approx k$ , lo que significa que la velocidad es independiente de la concentración, presentándose en este caso un orden de reacción cero y la cobertura de la superficie es completa.

En las Figuras 36 y 37 se presentan las pruebas de selectividad para la formación de NO<sub>2</sub> en la descomposición de NO<sub>x</sub> de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel, dado que este compuesto es precursor de la formación de ozono y de la lluvia ácida; empleándose las concentraciones iniciales de NO de 10±1 y 50±2 ppm, respectivamente. En estas graficas es posible observar que nuevamente los catalizadores calcinados a baja temperatura, (TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C), a ambas concentraciones, son los que presentaron menor selectividad a la formación de NO<sub>2</sub>, a medida que transcurre el tiempo de la reacción. Sin embargo, estos dos catalizadores presentan una mayor selectividad a la formación de NO<sub>2</sub> que el catalizador TiO<sub>2</sub>-P25 para la concentración de NO de 10±1ppm; y para el caso de la concentración de NO de 50±2 ppm presentan menor selectividad que el catalizador comercial.

Por lo que se refiere a los catalizadores calcinados a alta temperatura (TiO<sub>2</sub>-P-500°C y TiO<sub>2</sub>-E-500°C), además de que presentaron la menor fotodescomposición de NO, resultaron ser los más selectivos a la formación de NO<sub>2</sub>, siendo más notable cuando se trabaja a alta concentración de NO (50±2 ppm). Este comportamiento se puede explicar de la siguiente forma:

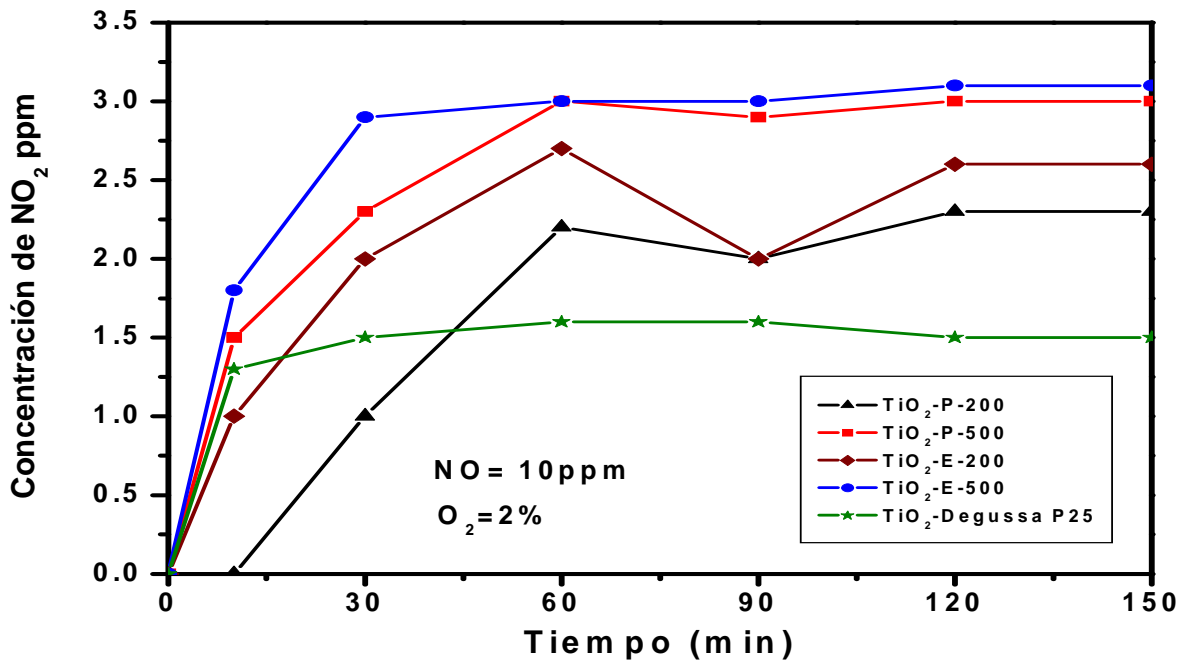


Figura 36 Selectividad para la formación de NO<sub>2</sub> en la descomposición de NO de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, con NO=10±1

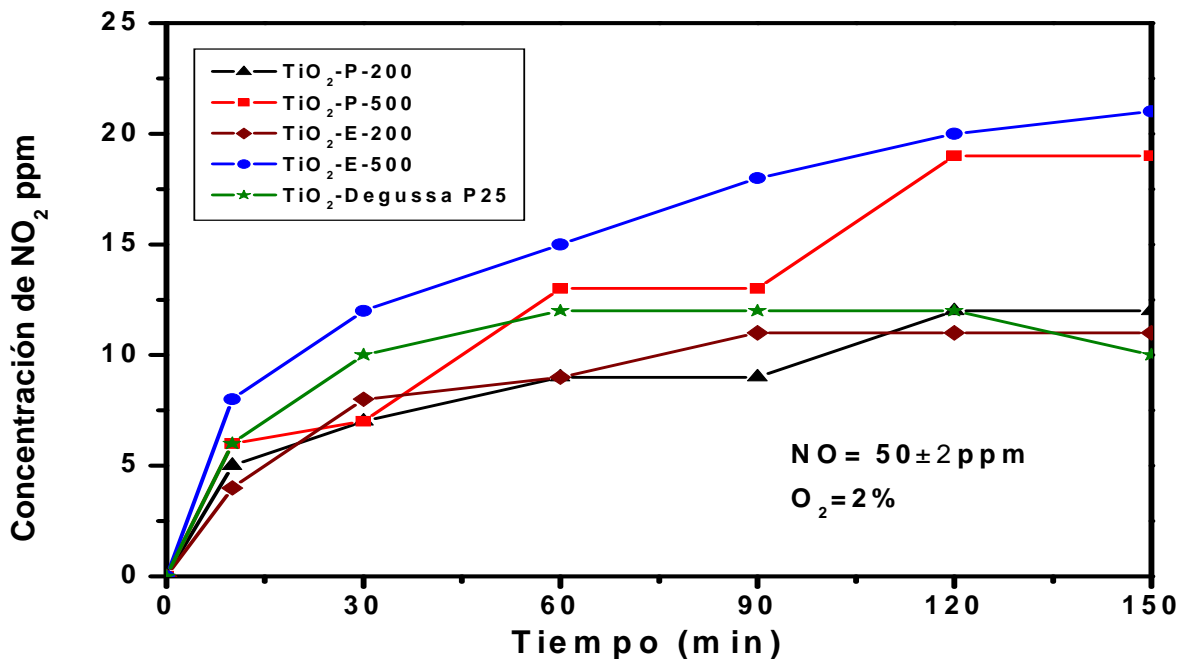
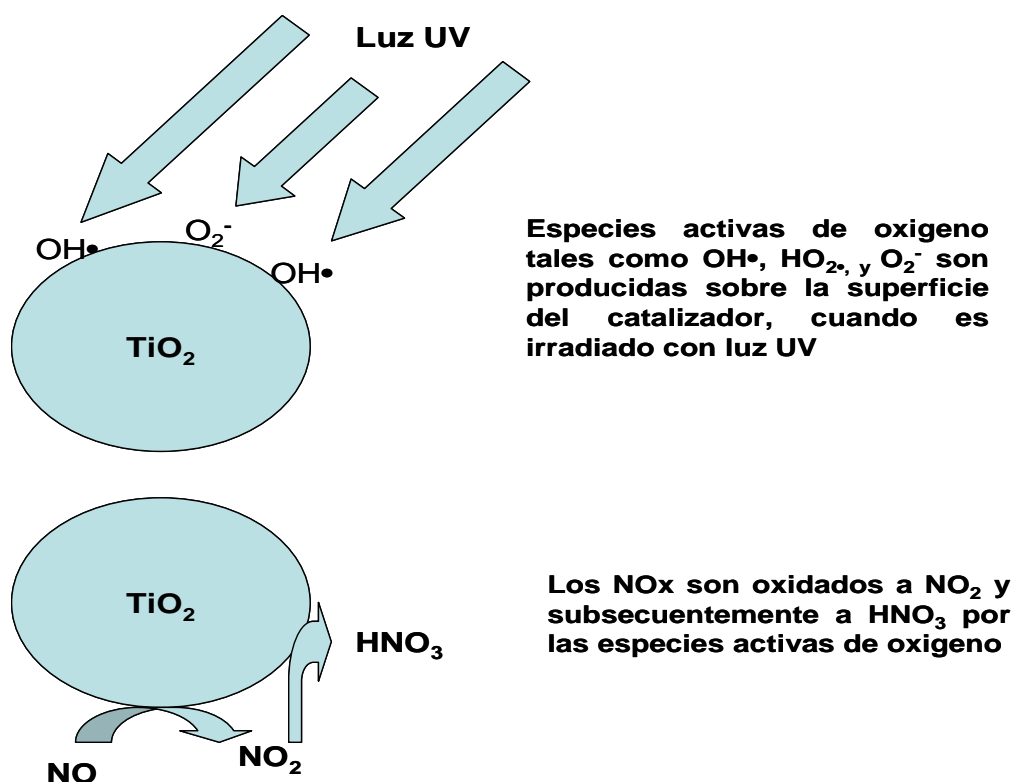


Figura 37 Selectividad para la formación de NO<sub>2</sub> en la descomposición de NO de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción, con NO=50±2

En el sistema de reacción, cuando las dos mezclas sintéticas de gas con diferente concentración de NO, de 10±1 y 50±2 entran al foto-reactor, puede ocurrir la reacción homogénea que convierte al NO en NO<sub>2</sub> en forma directa, bajo la irradiación de la luz UV de acuerdo con la ecuación 67.



Mientras que el catalizador de TiO<sub>2</sub> es excitado bajo la iluminación de la luz, para formar a las especies activas de oxígeno, tales como los radicales hidroxilo, el NO es oxidado en NO<sub>2</sub> y subsecuentemente a HNO<sub>3</sub> (ec. 32-34) por la reacción de oxidación fotocatalítica, (Figura 38).



**Figura 38 Reacción de oxidación fotocatalítica del NO**

Sin embargo, los iones nitrato son adsorbidos sobre los sitios ácidos de Lewis de la superficie del TiO<sub>2</sub> y gradualmente ocupan la mayoría de ellos. Esta adsorción competitiva entre los iones nitrato y la disminución de la velocidad de la oxidación fotocatalítica de NO a



NO<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador, estimula la oxidación directa en la fase gaseosa, ecuación 67. Por lo tanto, a medida que el porcentaje de conversión de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel disminuye con el tiempo de reacción, la concentración de NO<sub>2</sub> aumenta para ambas concentraciones de entrada de NO, esto implica que disminuye la velocidad de oxidación fotocatalítica de NO a NO<sub>2</sub> y se estimula la reacción directa y por esta razón aumenta la concentración de NO<sub>2</sub>, en especial con la concentración inicial de NO de 50±2 ppm, ya que con esta concentración se saturan los sitios activos del catalizador provocando su desactivación; estos resultados concuerdan con los obtenidos por Li y colaboradores <sup>[169]</sup>.

#### **4.6.1 Efecto de las propiedades fotoquímicas de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de NO<sub>x</sub>**

Para la parte fotoquímica, los valores de energía de banda prohibida, E<sub>g</sub>, pueden ser considerados como indicadores de la interacción de los materiales con la luz. Con el método sol-gel fue posible cambiar el valor de E<sub>g</sub> de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub>, lo que hace que estos materiales sean más atractivos para las aplicaciones fotocatalíticas. Un valor de E<sub>g</sub> más bajo, en comparación con el de la anatasa de 3.2 eV, implica que el rendimiento del par electrón-hueco aumenta, lo que es favorable para la actividad fotocatalítica cerca de la región del UV-visible <sup>[170]</sup>.

Los tres catalizadores sol-gel TiO<sub>2</sub>-E-200°C, TiO<sub>2</sub>-P-500°C, y TiO<sub>2</sub>-E-500°C, mostraron un valor de E<sub>g</sub> menor al reportado para la anatasa, y por consecuencia presentaron una mayor actividad en la fotodescomposición de NO, en ambas concentraciones iniciales de 10±1 ppm y 50±2 ppm, en comparación con el de referencia. El efecto es más notable en el catalizador TiO<sub>2</sub>-E-200°C (NO=10±1 ppm). Éste comportamiento se podría explicar en relación al binomio tamaño de cristal-proporción de fases. Para este fin, se han realizado una gran variedad de estudios, como por ejemplo, el realizado por Kolen y colaboradores <sup>[171]</sup>, en el cual ellos sintetizaron por el método sol-gel polvos de TiO<sub>2</sub> nanocristalinos, donde la fase mayoritaria es la anatasa, con un tamaño de cristal entre 14-18 nm, obteniendo un valor de E<sub>g</sub> más bajo que el correspondiente a dicha fase, (< 3.2 eV). Lo anterior, le permitió al catalizador de TiO<sub>2</sub> operar en una fracción más amplia de la región UV y cercana a la región visible, además de aumentar su rendimiento fotoquímico en la fotodegradación de fenol en agua.

En el análisis del comportamiento de fotoactividad, el catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200°C presenta el efecto del tamaño de quantum <sup>[159]</sup>, con un cambio neto en la estructura de Eg, hacia energías más altas <sup>[172]</sup>, lo cual significa que para la misma fuente de luz, hay pocos fotones con la energía requerida para generar el par electrón-hueco que se necesita para la reacción, lo que en teoría debería conducir a una disminución en la actividad del catalizador, sin embargo, este fue el que presentó la mayor actividad en la descomposición fotocatalítica de NO, con un valor de 89% (NO = 10±1 ppm).

Todos los catalizadores de TiO<sub>2</sub> fueron mejores que el comercial, sin importar si su Eg fue mayor o menor; esto indica que lo que está afectando su rendimiento fotocatalítico son sus propiedades fisicoquímicas.

#### **4.6.2 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de NO<sub>x</sub>**

Los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel calcinados a la temperatura de 200°C, son los que presentan menor tamaño de cristal, mayor área superficial y una distribución de tamaño de poro homogénea; esto produjo una mayor eficiencia fotocatalítica en la descomposición de NO<sub>x</sub>. Los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200°C y TiO<sub>2</sub>-E-200°C con un tamaño de cristal de 7 nm y 8 nm, presentaron la misma actividad en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub> (89%, con NO = 10±1 ppm) (Tabla 18).

El tratamiento térmico generó un aumento del tamaño de cristal, con la consecuente disminución del área superficial y la disminución de la fotoactividad en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>; este efecto es muy notorio para el catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500°C, con una eficiencia de 34%, (con NO = 50±2 ppm). Además, la disminución del área superficial está acompañada con la disminución del volumen del poro (Tabla 18). Además de que su distribución de tamaño de poro no es homogénea.

Estos poros permiten la rápida difusión de las moléculas de NO durante la reacción fotocatalítica, de tal manera que la disminución de su volumen, también afecta la eficiencia de la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>; así mismo, el aumento del diámetro de poro, está relacionado con el crecimiento del tamaño de cristal <sup>[143]</sup>.

En los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-200 °C y TiO<sub>2</sub>-E-200 °C están presentes las fases anatasa y broquita, donde la primera de estas, es la mayoritaria y son los que presentan una mayor fotoactividad en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub>.

En el caso de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-P-500 °C y TiO<sub>2</sub>-E-500 °C, el porcentaje de anatasa es mayor, pero es menor la proporción de broquita y para el primero de estos esta presente la fase rutilo, lo que probablemente provocó su menor fotoactividad. En el análisis particular, el TiO<sub>2</sub>-P-200°C, con una mezcla de anatasa (62.88%) y broquita (37.12%), es el que presentó la mayor fotoactividad, para ambas concentraciones de entrada de NO (Tabla 18).

Por su parte, el catalizador TiO<sub>2</sub>-E-500 °C, presenta también la mezcla de anatasa y broquita, pero en este caso la fase anatasa se encuentra en mayor proporción (81.44%). Sin embargo, este catalizador es el que presenta la menor fotodescomposición de NO<sub>x</sub> para ambas concentraciones iniciales, por lo que se deduce que la proporción de broquita puede presentar un efecto sobre la actividad, sin embargo, parece tener mayor efecto la combinación tamaño de cristal-proporción de fases.

El catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500°C presenta las tres fases, anatasa, broquita y rutilo, siendo la primera fase la mayoritaria, presentando una actividad fotocatalítica en la descomposición de NO<sub>x</sub>, menor en comparación con los catalizadores activados a 200°C, pero mayor que la presentada por el TiO<sub>2</sub>-E-500°C y el TiO<sub>2</sub>-P25, por lo que nuevamente el efecto de tamaño de cristal es factor determinante sobre la fotoactividad, en esta reacción.

Los resultados anteriores pueden ser relacionados de acuerdo al modelo de Ohtani y colaboradores <sup>[173]</sup>, donde una alta actividad del fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> puede lograrse cuando dos requerimientos son satisfechos: una gran área superficial para absorber los sustratos y una alta cristalinidad para minimizar la velocidad de recombinación del par electrón-hueco fotoexcitado. Sin embargo, estos requerimientos están en conflicto uno con el otro, como puede observarse que sucede con los cuatro catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel, dado que no se cumple en su totalidad, esto es debido a que la cristalinidad aumenta con la temperatura de calcinación, mientras que el área superficial disminuye. Los dos requerimientos solo son parcialmente satisfechos por una calcinación a temperatura moderada (Tabla 18).

Tabla 18 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sol-gel sobre su actividad fotocatalítica

Catalizador	As m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Vp cc.g <sup>-1</sup>	Dp Å	Tamaño de cristal, Scherrer, DRX			Tamaño de cristal de cristal	% de Fases			Eg (Ev)	% de Conversión de NOx		% de Conversión de CH <sub>3</sub> CHO
				TCA (nm)	TCB (nm)	TCR (nm)		MET (nm)	%A	%B		%R	NO 10 ±1 (ppm)	
TiO <sub>2</sub> -P-200 °C	189	0.17	36	7.03	18.26		7.32	62.88	37.12	-	3.95	89	81	96.4
TiO <sub>2</sub> -P-500 °C	60	0.11	74	22.04	34.02	27.14	22.32	82.67	14.90	2.43	3.15	80	70	80
TiO <sub>2</sub> -E-200 °C	212	0.25	48	8.34	6.66		9.08	63.02	35.98		3.05	89	79	94.8
TiO <sub>2</sub> -E-500 °C	72	0.16	91	20.62	14.78		20.09	81.44	18.56		3.0	70	34	74.3
TiO <sub>2</sub> -P25	40	-	-	-	-	-	40	70		30	3.2	50	12	33.3

En base a lo anterior, se podría explicar porque la actividad fotocatalítica de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel alcanza su máximo a la temperatura de calcinación de 200°C, en especial para el catalizador TiO<sub>2</sub>-P-200 °C, con un porcentaje de anatasa de 62.88% y un tamaño de cristal de 7 nm.

Otro factor que juega un papel importante en la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, es la presencia de grupos OH en su superficie. Hay un efecto notable en la disminución de estos grupos, cuando a estos materiales se les sometió al perfil de calentamiento “in situ” hasta los 400°C. El agua adsorbida y los grupos ( $\equiv$ Ti-OH) son requeridos para la reacción fotocatalítica, puesto que ellos reaccionan con los huecos fotoexcitados sobre la superficie del catalizador y producen los radicales hidroxilos, los cuales cada uno a su vez, son agentes oxidantes poderosos en la degradación de los NO<sub>x</sub> [174].

Al respecto en estudios realizados por Zhang y colaboradores [174], se demostró que la descomposición fotocatalítica de NO puede ser llevarse a cabo con alta eficiencia en un sistema de flujo, cuando el TiO<sub>2</sub> fase anatasa presenta un área superficial grande (49 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y la presencia de grupos OH.

#### **4.7 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel en la fotodescomposición de acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO)**

Los catalizadores TiO<sub>2</sub> se evaluaron en la descomposición de un importante compuesto orgánico volátil (COV's), como lo es el acetaldehído CH<sub>3</sub>CHO. Se tomó como referencia al catalizador comercial de Degussa P25. En las Figuras 39 y 40 se muestra la medición del cambio de la concentración de CH<sub>3</sub>CHO y la evolución de formación de CO<sub>2</sub>, como una función del tiempo de irradiación de los catalizadores.

Los cuatro catalizadores presentaron una mayor eficiencia que el TiO<sub>2</sub>-P25. En la figura 39, se observa que hasta los 30 minutos la concentración inicial de CH<sub>3</sub>CHO disminuye rápidamente, para después irse agotando paulatinamente hasta los 150 minutos de reacción. De acuerdo al mecanismo de la reacción, la oxidación de una molécula de acetaldehído debe conducir a la formación de dos moléculas de dióxido de carbono (ecuación 48).

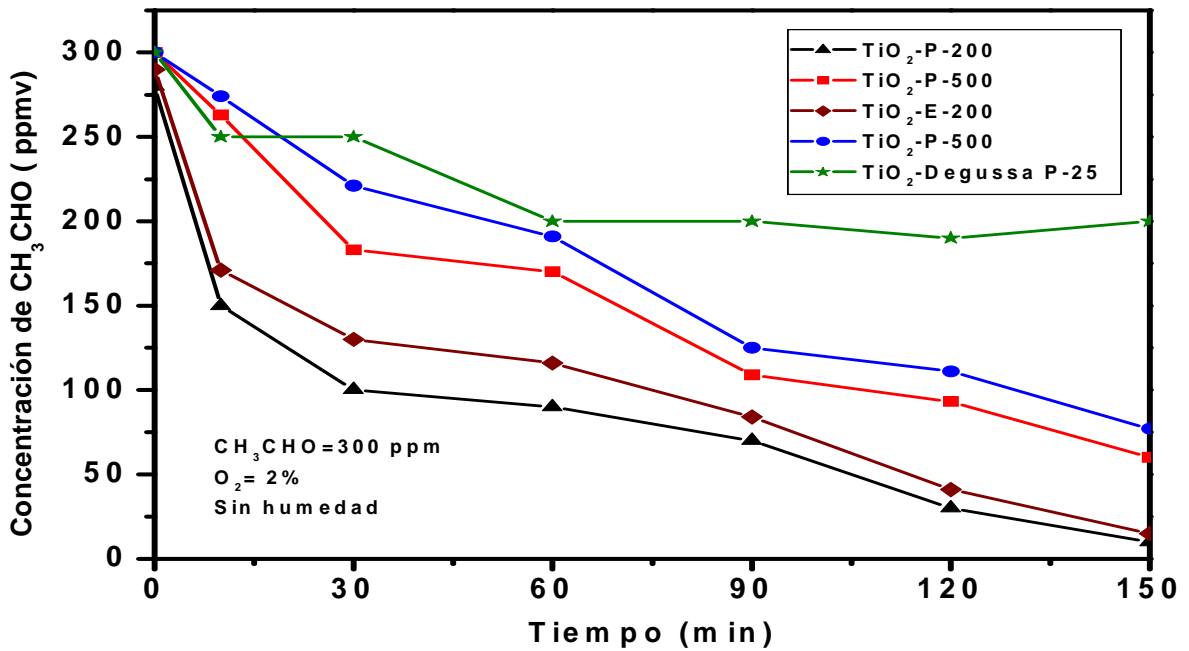


Figura 39 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  en la descomposición de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en función del tiempo de reacción

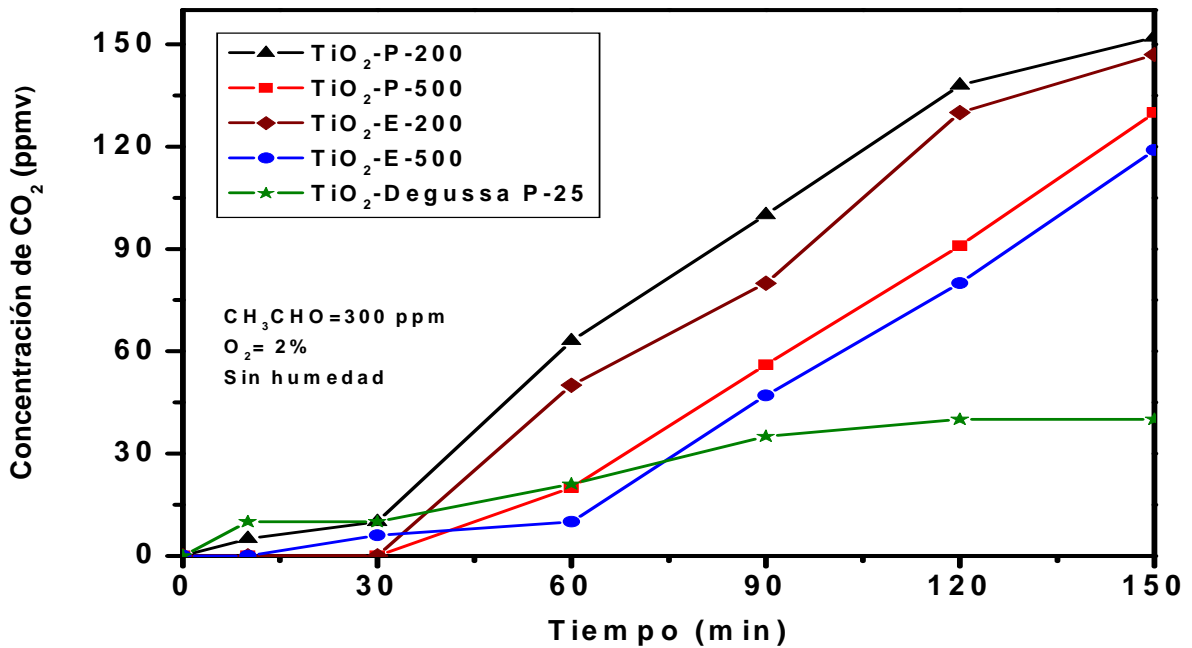


Figura 40 Selectividad para la formación de  $\text{CO}_2$  en la descomposición de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de reacción

Sin embargo, para el caso de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, se observa que a partir de los 30 minutos, a medida que la concentración de acetaldehído fue disminuyendo, se fue produciendo rápidamente el CO<sub>2</sub>, lo que indica que este compuesto es el producto principal final para la fotodescomposición de CH<sub>3</sub>CHO [175]. Dado lo anterior, la fotooxidación de CH<sub>3</sub>CHO es precedida por la formación de productos intermedarios [176,177], ya que antes de los 30 minutos, solo se detecta una pequeña formación de CO<sub>2</sub>.

En relación a este efecto, en un estudio realizado por Sano y colaboradores [178], se señala que este comportamiento es debido a que en la oxidación inicial del CH<sub>3</sub>CHO, se produce ácido acético adsorbido como intermediario, el cual después de la saturación de la superficie se descompone, hasta alcanzar la mineralización total hacia CO<sub>2</sub> (Ecuaciones 38 y 39).

#### **4.7.1 Efecto de la fotoquímica de los TiO<sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición de acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO)**

El porcentaje de conversión fotocatalítica de CH<sub>3</sub>CHO en 150 minutos de reacción de los catalizadores sol-gel de TiO<sub>2</sub>, en función de su fotoquímica y propiedades fisicoquímicas, se presenta en la Tabla 18.

En los catalizadores calcinados a baja temperatura (TiO<sub>2</sub>-P-200 °C y TiO<sub>2</sub>-E-200 °C), se obtuvo una conversión de CH<sub>3</sub>CHO de 96.4 y 94.8 %, respectivamente, después de los 150 minutos de reacción; mientras que en los catalizadores calcinados a alta temperatura, solo se alcanzó una conversión de 80% para el TiO<sub>2</sub>-P-500°C y de 74.3%, para el caso del TiO<sub>2</sub>-E-500°C, en el mismo tiempo de reacción (Tabla 18).

Todos los catalizadores TiO<sub>2</sub> independientemente de su valor de E<sub>g</sub> y del medio alcohólico en el que fueron preparados, fueron más activos en comparación con el catalizador comercial TiO<sub>2</sub>-P25, el cual alcanzó solo un 33.3% de conversión en el mismo período de tiempo. Por lo anterior se deduce que las propiedades fisicoquímicas son lo que muestran mayor impacto sobre la eficiencia fotocatalítica de estos materiales.

#### 4.7.2 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel sobre la fotodescomposición fotocatalítica de CH<sub>3</sub>CHO

La actividad fotocatalítica en la descomposición de CH<sub>3</sub>CHO de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> activados a 200°C, mostraron una fuerte dependencia del tamaño del cristal y de la presencia de la fase anatasa, ya que fueron los que presentaron la mayor actividad fotocatalítica. Estos resultados se pueden respaldar con el modelo de Ohtani y colaboradores <sup>[173]</sup>, donde se propone que la calcinación a baja temperatura condiciona la obtención de proporción de fases y tamaño de cristal. El efecto del tratamiento térmico sobre ambas propiedades en los catalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel se comprueba cuando se calcinan a alta temperatura (TiO<sub>2</sub>-P-500 °C y TiO<sub>2</sub>-E-500 °C), dado que ambos muestran un aumento en el porcentaje de la fase anatasa, disminuyendo el porcentaje de la fase broquita, y en el caso del catalizador TiO<sub>2</sub>-P-500 °C aparece un pequeño cantidad de rutilo (Tabla 18).

Asimismo, también se triplica el tamaño del cristal, en comparación con los catalizadores calcinados a baja temperatura (200 °C); de igual manera, este incremento en la temperatura de calcinación trae como consecuencia la disminución del área superficial, así como también del volumen de poro y un aumento del tamaño de poro, lo que da como resultado la pérdida de su eficiencia en la reacción fotocatalítica para la fotodescomposición del CH<sub>3</sub>CHO. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Martyanov y colaboradores <sup>[179]</sup>, que mencionan que cuando la temperatura de calcinación se aumenta, se presenta un incremento en el porcentaje de la fase anatasa, aparece la fase rutilo y hay un crecimiento del tamaño de cristal.

Otra razón posible para la alta actividad en la descomposición de CH<sub>3</sub>CHO de los catalizadores sol-gel TiO<sub>2</sub>-P-200 °C y TiO<sub>2</sub>-E-200 °C, es la presencia de los grupos ( $\equiv\text{Ti-OH}$ ), que favorecen la formación de radicales O<sub>2</sub><sup>-</sup> (ecuación 40), los cuales presentan un fuerte poder oxidante en la descomposición de compuestos orgánicos, en este caso del CH<sub>3</sub>CHO <sup>[180, 181]</sup>.



## CONCLUSIONES

- ✚ Con el método sol-gel y el tratamiento térmico se obtuvo TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (6–7nm), con abundancia y pureza de fase anatasa en combinación con la fase broquita, con un área superficial mayor a 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y cambios en el valor de energía de banda prohibida y en el grado de hidroxilación.
- ✚ Todos los catalizadores de TiO<sub>2</sub> fueron mejores que el comercial en la fotodescomposición de NO<sub>x</sub> y CH<sub>3</sub>CHO, sin importar si su E<sub>g</sub> fue mayor o menor; esto indica que lo que está afectando su rendimiento fotocatalítico son sus propiedades fisicoquímicas.
- ✚ Con respecto a las propiedades fisicoquímicas, se identificó el efecto especial del tamaño de cristal y la composición de fases sobre la actividad fotocatalítica en la descomposición de NO<sub>x</sub> y CH<sub>3</sub>CHO de los materiales de TiO<sub>2</sub> desarrollados.
- ✚ El TiO<sub>2</sub> nanoestructurado muestra una eficiencia mayor en la reducción de NO que el catalizador Degussa P25, principalmente a alta concentración de NO, en la región cercana al UV-visible (365-nm). Además, de ser tres veces más activo en la descomposición de acetaldehído con una mayor selectividad a la formación de CO<sub>2</sub> en comparación con el mismo catalizador comercial en presencia de la luz UV.

## RECOMENDACIONES

- ✚ No obstante que el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es el fotocatalizador más promisorio por sus características no tóxicas, alta estabilidad y alta eficiencia en la degradación de contaminantes, tanto en medio acuosos como en el aire, su actividad se limita a la irradiación UV, debido su banda de energía prohibida (band-gap), y solo una pequeña fracción de la energía solar (≈ 5%), puede ser utilizada. Por lo tanto el reto continua en el sentido de desarrollar titania capaz de operar con luz solar con una alta eficiencia y para una gran variedad de contaminantes. Una alternativa para este objetivo específico, es el de reducir aun más el tamaño de cristal del TiO<sub>2</sub> (≈3 nm).
- ✚ El método sol-gel permite obtener TiO<sub>2</sub> con propiedades de textura (área superficial, diámetro y tamaño de poro) y morfológicas (proporción y estabilidad de fases), mediante la utilización de un alcóxido de titanio como precursor, lo que encarece mucho su obtención, por lo que una alternativa sería el utilizar otras especies activas de titanio como precursores, como el TiCl<sub>4</sub>, sin perder de vista el objetivo principal, esto es, textura y morfología especiales en el TiO<sub>2</sub>.
- ✚ En la mayoría de los estudios realizados, se han logrado obtener características especiales de textura y morfológicas en el TiO<sub>2</sub> sintetizado, sin embargo, estas son en polvos, y para su aplicación ya de manera práctica o en procesos reales, es necesaria su incorporación a sustratos a manera de películas o recubrimientos, en especial en lo que se refiere al control de contaminantes del aire. Es precisamente en el proceso de incorporación del TiO<sub>2</sub> al sustrato, cuando se pierden determinadas características de textura y morfológicas del mismo y por lo tanto de su eficiencia, por lo que es necesario el continuar este tipo de estudios, en lo relativo a mejorar las metodologías de preparación de películas o de recubrimientos, en diferentes tipos de sustratos, de tal manera que se conserven en mayor medida las características fisicoquímicas que los polvos de TiO<sub>2</sub> muestran.

## REFERENCIAS

- 1 Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37 (1972).
- 2 Ohko, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films, *J. Phys. Chem. A*, 101, 8057 (1997).
- 3 Moon, S. C., Matsumura, Y., Kitano, M., Matsuoka, M., Ampo, M., Hydrogen production using semiconducting oxide photocatalysts, *Res. Chem. Intermed.*, 29, 233 (2003).
- 4 Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L., Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, R. J. D., *J. Solid-State Chem.*, 92, 178 (1991).
- 5 Ohtani, B., Zhang, S. W., Nishimoto, S. I., Kagiya, T., Photocatalytic activity of titanium(IV) oxide prepared from titanium(IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions, *J. Photochem. Photobiol. A*, 64, 223 (1992).
- 6 Ohtani, B., Okugawa, Y., Nishimoto, S. I., Kagiya, T., Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders suspended in aqueous silver nitrate solution. Correlation with pH-dependent surface structures, *J. Phys. Chem.*, 91, 3350 (1987).
- 7 Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., Kubokawa, Y., Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates, *J. Phys. Chem.*, 91, 4305 (1987).
- 8 Hiroshi, I., Sunada, K., Hashimoto, K., Recent developments in TiO<sub>2</sub> photocatalysis: novel applications to interior ecology materials and energy saving systems, *Electrochemistry*, 12, 807 (2004).
- 9 Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I., Tseng, Y. H., Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Appl. Catal. B. Environ.*, 68, 1 (2006).
- 10 Montoya, I. A., Viveros, T., Dominguez, J. M., Canales, L. A., Shifter, I., On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO<sub>2</sub>, *Catal. Lett.*, 15, 207 (1992).
- 11 Kominami, H., Kato, J. I., Murakami, S. Y., Kera, Y., Inoue, M., Inui, T., Ohtani, B., Synthesis of titanium (IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols, *J. Mol. Catal. A*, 144, 165 (1999).
- 12 Zhang, Q., Gao, L., Guo, J., Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis, *Appl. Catal. B. Environ.*, 26, 207 (2000).
- 13 Murakami, Y., Matsumoto, T., Takasu, Y., Salt catalysts containing basic anions and acidic cations for the sol-gel process of titanium alkoxide: controlling the kinetics and dimensionality of the resultant titanium oxide *J. Phys. Chem. B*, 103, 1836 (1999).
- 14 Aruna, S. T., Patil, K. C., Synthesis and properties of nanosize titania, *J. Mater. Synth. Process*, 4, 175 (1996).
- 15 Liu, H., Yang, W., Ma, Y., Cao, Y., Yao, J., Promoted phase transition of titania nanoparticles prepared by a photo-assisted sol-gel method, *New J. Chem.*, 26, 975 (2002).

- 16 Morrison, P. W., Raghavan, J. R., Timpone, A. J., Artelt, C. P., Pratsinis, S. E., In situ Fourier Transform Infrared characterization of the effect of electrical fields on the flame synthesis of TiO<sub>2</sub> particles, *Chem. Mater.*, *9*, 2702 (1997).
- 17 Kondo, M., Shinozaki, Z., Ooki, R., Mizutani, N., Crystallization behavior and microstructure of hydrothermally treated monodispersed titanium dioxide particles, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, *102*, 742 (1994).
- 18 Yanigisawa, K., Ovenstone, J., Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature, *J. Phys. Chem. B*, *103*, 7781 (1999).
- 19 Ding, Z., Lu, G. Q., Greenfield, P. F., Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water, *J. Phys. Chem. B* *104*, 4815 (2000).
- 20 Porter, J. F. Li, Y. G., Chan, C. K., The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Sci.*, *34*, 1523 (1999).
- 21 Venkatachalam, N., Palanichamy M., Murugesan, V., Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO<sub>2</sub>: its photocatalytic performance, *Mater. Chem. Phys.*, *104*, 454 (2007).
- 22 Hidalgo, M. C., Sakthivel, S., Bahnemman, D., Highly photoactive and stable TiO<sub>2</sub> coatings on sintered glass, *Appl. Catal. A*, *277*, 183 (2004).
- 23 Ibrahim, H., Lasa, H., Photo-catalytic conversion of air borne pollutants. Effect of catalyst type and catalyst loading in a novel photo-CREC-air unit, *Appl. Catal. B: Environ.*, *38*, 201 (2002).
- 24 Harada, M., Honda, M., Yamashita, H., Anpo, M., Preparation of titanium oxide photocatalysts loaded on activated carbon and their photocatalytic reactivity for the degradation of 2-propanol diluted in water, *Res. Chem. Intermed.*, *25*, 757 (1999).
- 25 Yamashita, H., Harada, M., Tanii, A., Honda, M., Takeuchi, M., Ichihashi, Y., Anpo, M., Iwamoto, N., Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water, *Catal. Today*, *63*, 63 (2000).
- 26 Maggos, T., Bartzis, J. G., Liakou, M., Gobin, C., Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: A real scale study, *J. Hazardous Material* *146*, 668 (2007).
- 27 Nishijima, K., Ohtani, B., Yan, X., Kamai, T., Chiyoya, T., Tsubota, T., Murakami, N., Ohno, T., Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Chem. Phys.*, *339*, 64 (2007).
- 28 Lu, G.Q., Preface—nanomaterials in catalysis, *Catal. Today* *68*, 1 (2001).
- 29 Kikuchi, E., Segawa, K., Iwamoto, M., 3rd International Conference on Environmental Catalysis, *Appl. Catal. B. Environ.*, *B*, *41*, 1 (2003).
- 30 Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamental Applications, *Published by BKC, Inc. Tokyo, Japan* (1999).
- 31 Sopyan, I., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., Highly efficient TiO<sub>2</sub> film photocatalyst degradation of gaseous acetaldehyde, *Chem. Lett.*, *723* (1994).
- 32 Negishi, N., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., Preparation of transparent TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst and its photocatalytic activity, *Chem. Lett.*, *841* (1995).

- 33 Sopyan, I., Watanabe, M., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., An efficient TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98, 79 (1996).
- 34 Yanagi, H., Ohko, Y., Hishiki, T., Ajito, K., Fujishima, A., Characterization of dye-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 113/114, 426 (1997).
- 35 Matsubara, H., Takasa, M., Koyama, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., Photoactive TiO<sub>2</sub> containing paper: preparation and its photocatalytic activity under weak UV light illumination, *Chem. Lett.*, 767 (1995).
- 36 Matsushita, S., Miwa, T., Fujishima, A., Preparation of a new nanostructured TiO<sub>2</sub> surface using a two-dimensional array-based template, *Chem. Lett.*, 925 (1996).
- 37 Honda, H., Ishizaki, A., Soma, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Application of photocatalytic reactions caused by TiO<sub>2</sub> film to improve the maintenance factor of lighting systems, *J. illum. Eng. Soc. Winter*, 42 (1998).
- 38 Kobayakawa, K., Sato, C., Sato, Y., Fujishima, A., Continuous-flow photoreactor packed with titanium dioxide immobilized on large silica gel beads to decompose oxalic acid in excess water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118, 65 (1998).
- 39 Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106, 51 (1997).
- 40 Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 726 (1998).
- 41 Hashimoto, K., Irie H., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 8269 (2005).
- 42 Kubota, Y., Shuin, T., Kawasaki, C., Hosaka, M., Kitamura, H., Cai, R., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A., Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide, *Br. J. Cancer*, 70, 1107 (1994).
- 43 Kubota, Y., Hosaka, M., Hashimoto, K., Fujishima, A., A study of the application of photoexcited TiO<sub>2</sub> particle to cancer treatment, *Chem. J. Chin. Univ. Chinese*, 16, 56 (1995).
- 44 Fujishima, A., Rao T. N., Tryk, D. A., Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, 1 (2000).
- 45 <http://www.purifics.com>.
- 46 Watson, S., Beydoun, D., Scout, J., Amal, R., Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis, *J. Nanoparticle Research 00*, 1 (2004).
- 47 Jang, H.D., Kim, S K., Kim, S.J., Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. of Nanoparticles Research*, 3, 141 (2001).
- 48 Pratsinis, S.E., Flame synthesis of nanosize particles: precise control of particle size, *J. Aerosol Sci.*, 27, s153-s154 (1996).
- 49 Ding, Z., Hu, X., Yue, P.L., Lu, G.Q., Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapour deposition, *Catal. Today*, 68, 173 (2001).
- 50 Xia, B., Li, W., Zhang, B., Youchang, X., Low temperature vapour-phase preparation of TiO<sub>2</sub> nanopowders, *J. Mater. Sci.*, 34, 3505 (1999).
- 51 Bacsa, R.R., Gratzel, M., Rutile formation in hydrothermally crystallised nanosized titania, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2185 (1996).

- 52 Anderson, C., Bard, A.J., An improved photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel synthesis, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9882 (1995).
- 53 Wang, J.A., Valenzuela, M-A., Salmones, J., Vázquez, A., García-Ruiz, A., Bokhimi, X., Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods, *Catal. Today*, **68**, 21 (2001).
- 54 Castillo, S., Gómez, R., Morán-Pineda, M., Effect of sol-gel derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oxides on the selectivity of NO reduction by CO under oxidizing conditions, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **79**, 271 (2003).
- 55 Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The physics and chemistry of the Sol-Gel processing, *A.P. New York* (1990).
- 56 Livage, J., Henry, M., Chemical Synthesis of Fine Powders, *MRS Bulletin* **18** (1990).
- 57 Partlow, D.P., Yoldas, B.E., Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems, *J. Non-Crystalline Solids*, **46**, 153 (1981).
- 58 Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *J. Solid State Chem.*, **18**, 259 (1988).
- 59 Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B. Environ.*, **29**, 327 (2001).
- 60 Jang, H.D., Kim, S K., Kim, S.J., Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. of Nanoparticles Research*, **3**, 141 (2001).
- 61 Bussi, J., Ohanian, M., Vazquez, M., Dalchiale, E. A., Photocatalytic removal of Hg from solid wastes of chlor-alkali plant, *J. Environ. Eng.*, **128**, 733 (2002).
- 62 Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. L., Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7683 (2004).
- 63 Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., Jr. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- 64 Turchi, C. S., Ollis, D. F., Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition, *J. Catal.*, **119**, 483 (1990).
- 65 Prairie, M. R., Pacheco, J., Evans, L. R., Solar detoxification of water containing chlorinated solvents and heavy metals via TiO<sub>2</sub> photocatalysis. In proceedings of the ASME international solar energy conference; Stine, W. B., Kreider J., Watanabe, K., Eds.; ASME: New York, **1**, 1992.
- 66 Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Reports*, **48**, 53 (2001).
- 67 Bahnemann, D., Cunningham J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Serpone, N., In Aquatic and Surface Photochemistry; Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, **261**, 1994.
- 68 Pelizzetti, E., Minero, C., Mechanism of the photooxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles, *Electrochim. Acta*, **38**, 47 (1993).
- 69 Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., In Photocatalytic Purification and Treatment of Water, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993.
- 70 Cant, N. W., Cole, J. R., Photocatalysis of the reaction between ammonia and nitric oxide on TiO<sub>2</sub> surfaces, *J. Catal.*, **134**, 317 (1992).
- 71 Maldotti, A., Amadelli, R., An electron spin resonance spin trapping investigation of azide oxidation on TiO<sub>2</sub> powder suspensions, *Can. J. Chem.*, **66**, 76 (1988).

- 72 Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M., Martinez, S. L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776 (1993).
- 73 Foster, N. S., Noble, R. D., Koval, C. A., Reversible photoreductive deposition and oxidative dissolution of copper ions in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 350 (1993).
- 74 Rader, W. S., Solujic, L., Milosavljevic, E. B., Hendrix, J. L., Nelson, J. H., Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate (II) and -(III) ions, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1875 (1993).
- 75 Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Kobayashi, T., Haruta, M., Photoinduced hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gold supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 77, 59 (1994).
- 76 Micic, O. I., Zhang, Y., Cromack, K. R., Trifunac, A. D., Thurnauer, M. C., Trapped holes on TiO<sub>2</sub> colloids studied by electron paramagnetic resonance *J. Phys. Chem.*, 97, 7277 (1993).
- 77 Pehkonen, S., Siefert, R., Webb, S., Hoffmann, M. R., Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2056 (1993).
- 78 Lozano, A., Garcia, J., Domenech, X., Casado, J., Heterogeneous photocatalytic oxidation of manganese (II) over TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 69, 237 (1992).
- 79 Tennakone, K., Thaminimulle, C. T. K., Senadeera, S., Kumarasinghe, A. R., TiO<sub>2</sub>-catalysed oxidative photodegradation of mercurochrome: an example of an organo-mercury compound, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 70, 193 (1993).
- 80 Milis, A., Peral, J., Domenech, X., Navio, J. A., Heterogeneous photocatalytic oxidation of nitrite over iron-doped TiO<sub>2</sub> samples, *J. Mol. Catal.*, 87, 67 (1994).
- 81 Ibusuki, T., Takeuchi, K., Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *J. Mol. Catal.*, 88, 93 (1994).
- 82 Soria, J., Conesa, J. C., Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions, *J. Phys. Chem.*, 95, 274 (1991).
- 83 Hoffmann, A. J., Carraway, E. R., Hoffmann, M. R., Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 776 (1994).
- 84 Ohtani, B., Zhang, S. W., Ogita, T., Nishimoto, S., Kagiya, T., Photoactivation of silver loaded on titanium (IV) oxide for room-temperature decomposition of ozone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71, 195 (1993).
- 85 Borgarello, E., Serpone, N., Emo, G., Harna, R., Pelizzetti, E., Light-induced reduction of rhodium (III) and paladium (II) on titanium dioxide dispersions and the selective photochemical separation and recovery of gold (III), platinum (IV), and rhodium (III) in chloride media, *Inorg. Chem.*, 25, 4499 (1986).
- 86 Mansilla, H. D., Villasenor, J., Maturana, G., ZnO-catalysed photodegradation of kraft black liquor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 78, 267 (1994).
- 87 Hong, A. P., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., Cobalt (II) tetrasulfophthalocyanine on titanium dioxide. II: Kinetics and mechanisms of the photocatalytic oxidation of aqueous sulfur dioxide, *J. Phys. Chem.* 91, 6245 (1987).

- 88 Augugliaro, V., Loddo, V., Marce, G., Palmisano, L., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions, *J. Catal.*, **166**, 272 (1997).
- 89 Ranjit, K. T., Viswanathan, B., Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 215 (1997).
- 90 Mok, Y.S., Koh, D.J., Kim, K.T., Nam, I.S., Nonthermal plasma-enhanced catalytic removal of nitrogen oxides over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2960 (2003).
- 91 Long, R. Q., Yang, R. T., Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared with a sol-gel method, *J. Catal.*, **207**, 158 (2002).
- 92 Centeno, M. A., Malet, P., Carrizosa, I., Odriozola, J. A., Lanthanide doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: structure-activity relationship in the SCR of NO<sub>x</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3310 (2000).
- 93 Miessner, H., Francke, K-P., Rudolph, R., NO<sub>x</sub> removal in excess oxygen by plasma-enhanced selective catalytic reduction, *Catal. Today*, **75**, 325 (2002).
- 94 Choy, J. H., Jung, H., Han, Y. S., Yoon, J. B., Shul, Y. G., Kim, H. J., New CoO-SiO<sub>2</sub>-Sol pillared clays as catalysts for NO<sub>x</sub> conversion, *Chem. Mat.*, **14**, 3823 (2002).
- 95 Madia, G., Koebel, M., Elsener, M., The effect of an oxidation precatalyst on the NO<sub>x</sub> reduction by ammonia SCR, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3512 (2002).
- 96 Notota, F., Sasaoka, E., Nojima, S., Effect of SO<sub>2</sub> on the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3732 (2001).
- 97 Tanaka, T., Teramura, K., Funabiki, T., Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen at low temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2681 (2000).
- 98 Teramura, K., Tanaka, T., Funabiki, T., Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen over TiO<sub>2</sub>, *Langmuir* **19**, 1209 (2003).
- 99 Hashimoto, K., Wasato, K., Toukai, N., Kominami, H., Kera, Y., Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium (IV) oxide nanocrystals large size areas, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **136**, 103 (2000).
- 100 Hashimoto, K., Wasato, K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N., Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere, *Appl. Catal. B. Environ.*, **30**, 429 (2001).
- 101 Matsuda, S., Hatano, H., Tsutsumi, A., Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NO<sub>x</sub> treatment, *J. Chem. Eng.*, **82**, 183 (2001).
- 102 Tanaka, T., Teramura, K., Yamamoto, T., Takenaka, S., Yoshida, S., Funabiki, T., TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Photocatalysts at low levels of loading: preparation, structure and photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 277 (2002).
- 103 Dalton, J. S., Janes, P.A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., Allen, G. C., Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach, *Environ. Pollut.*, **120**, 415 (2002).
- 104 Ichiura, H., Kitoaka, T., Tanaka H., Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> using composite sheets containing TiO<sub>2</sub> and a metal compound, *Chemosphere* **51**, 855 (2003).
- 105 Anpo, M., Zhang, S. G., Higashimoto, S., Matsuoka, M., Yamashita, H., Characterization of the local structure of the vanadium silicalite (VS-2) catalyst and its photocatalytic reactivity for the decomposition of NO into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9295 (1999).



- 106 Zhang, J.L., Minagawa, M., Ayusawa, T., Natarajan, S., Yamashita, H., In Situ investigation of the photocatalytic decomposition of NO on the Ti-HMS under flow and closed reaction systems, *J. Phys. Chem. B*, *104*, 11501 (2000).
- 107 Higashimoto, S., Matsuoka, M., Yamashita, H., Anpo, M., Effect of the Si/Al ratio on the local structure of V oxide/ZSM-5 catalysts prepared by solid-state reaction and their photocatalytic reactivity for the decomposition of NO in the absence and presence of propane, *J. Phys. Chem. B*, *104*, 10288 (2000).
- 108 Kanan, S.M., Omary, M.A., Patterson, H.H., Matsuoka, M., Anpo, M., Characterization of the excited states responsible for the action of silver (I)-doped ZSM-5 zeolites as photocatalysts for nitric oxide decomposition, *J. Phys. Chem. B*, *104*, 3507 (2000).
- 109 Zhang, J. L., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Matsuoka, M., Anpo, M., Investigations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system: the role of pretreatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency, *J. Catal.*, *198*, 1 (2001).
- 110 Zhang, J. L., Hu, Y., Matsuoka, M., Yamashita, H., Minagawa, M., Hidaka, H., Kinugawa, K., Anpo, M., Relationship between the local structures of titanium oxide photocatalysts and their reactivities in the decomposition of NO, *J. Phys. Chem., B*, *105*, 8395 (2001).
- 111 Tseng, C. H., Keener, T. C., Enhanced effect of in-situ generated ammonium salts aerosols on the removal of NO<sub>x</sub> from simulated flue gas, *Environ. Sci. Technol.*, *35*, 3219 (2001).
- 112 Kuo C-S., Tseng Y-H., Huang C-H., Li Y-Y., Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, *270*, 93 (2007).
- 113 Viskary, E. L., Vartiainen, M., Pasanen, P., Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland, *Atmos. Environ.*, *34*, 917 (2000).
- 114 Anderson, L. G., Janning, J. A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R. H., Wolfe, P., Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmos. Environ.*, *30*, 2113 (1996).
- 115 CEPA (California Environmental Protection Agency), Acetaldehyde as a toxic air contaminant. Part A: Exposure; Part B: Health assessment. Air Resources Board, *Stationary Source Division, Sacramento, CA, USA* (1993).
- 116 Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates, *Atmos. Environ.*, *24A*, 243 (1990).
- 117 US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations. Title 40, Part 58. Ambient Air Quality Surveillance, *Final Rule Federal Register, Vol. 58 (28)*, 12 (1993).
- 118 Pickrell, J. A., Mokier B. V., Griffis L. C., Hobbs C. H., Formaldehyde release rate coefficients from selected consumer products, *Environ. Sci. Technol.*, *17*, 753 (1983).
- 119 Sauer, M. L., Ollis, D. F., Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J. Catal.*, *158*, 570 (1996).
- 120 Driessen, M. D., and Grassian, V. H., Photooxidation of trichloroethylene on Pt/TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, *101*, 1418 (1998).

- 121 Fu, X., Zeltner, W. A., Anderson, M., The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**, 209 (1995).
- 122 Yamashita, H., Takeuchi, M., Anpo, M., Encyclopedia Nano. *Nanotechnol.*, **10**, (2004) 639.
- 123 Falconer, J. L., Magrini-Bair, K. A., Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **179**, 171 (1998).
- 124 Muggli, D. S., Larson S. A., Falconer J. L., Photocatalytic oxidation of ethanol using transient reaction, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15886 (1998).
- 125 Ohko, Y., Tryk, D. A., Hashimoto, K., Fujishima, A., Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO<sub>2</sub> photocatalysis under weak UV illumination, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2699 (1998).
- 126 Dibble, L. A., Raupp, G. B., Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, *Catal. Lett.*, **4**, 345 (1990).
- 127 Harbour, J. R., Tromp, J., Hair, M. L., Photogeneration of hydrogen peroxide in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions, *Can. J. Chem.*, **63**, 204 (1985).
- 128 Sopyan, I, Watanabe, M., Marasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., "An efficient TiO<sub>2</sub> Thin-film photocatalysts: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation", *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **98**, 79 (1996).
- 129 Fujihira, M., Satoh, Y., Osa, T., Heterogeneous photocatalytic reaction on semiconductor materials. III. Effect of pH and Cu<sup>2+</sup> ion on the photo Fenton type reaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 666 (1982).
- 130 Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B., Reactivity of Hydroperoxyl/Superoxide Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041 (1985).
- 131 Ohtani, B., Ueda, Y., Nishimoto, S., Kagiya, T., Hachisuka, H., Photocatalytic oxidative decomposition of fluoroalkenes by titanium dioxide, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1955 (1990).
- 132 Castillo, S., Morán-Pineda, M., Molina, V., Gómez, R., López, T., Catalytic reduction of nitric oxide on Pt and Rh catalysts supported on alumina and titania synthesized by the sol-gel method, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 203 (1998).
- 133 Morán-Pineda, M., Castillo, S., López, T., Gómez, R., Cordero-Boorboa, Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides, *Appl. Catal. B: Environ.*, **21**, 79 (1999).
- 134 Boujday, S., Wünsch F., Portes P., Bocquet J-F., Colbeau-Justin C., Photocatalytic and electronic properties of TiO<sub>2</sub> powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying, *Solar Energy Mat. & Solar Cell*, **83**, 421 (2004).
- 135 Rodríguez-Carbajal, Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method *J. Phys. B*, **192**, 55 (1993).
- 136 Orlhac, X., Fillet, C., Deniard, P., Dulac, A. M., Brec, R., Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method, *Appl. Cryst.*, **34**, 114 (2001).
- 137 Moore, D.M., Reynolds, R.C., X-ray Diffraction and the identification and análisis of clay minerals, *Oxford University Press, Oxford* (1989).
- 138 Sánchez E., López T., Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, *Mat. lett.*, **25**, 271 (1995).

- 139 Reddy K. M., Manorama S. V., Reddy A. R., Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Mat. Chem. Phys.*, **78**, 239 (2002).
- 140 Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F., Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65 (1988).
- 141 Castillo, S., Morán-Pineda, M., Gómez, R., Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxides, *Catal. Commun.*, **2**, 295 (2001).
- 142 Obuchi, E., Sakamoto, T., Nakano, K., Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1525 (1999).
- 143 Carrera, R., Vázquez, A. L., Arce, E., Moran-Pineda, M., Castillo, S., Photodecomposition of NO by sol-gel TiO<sub>2</sub> catalysts under atmospheric conditions: Effect of the method on the textural and morphologic properties, *J. Alloys and Compounds* **434**, 788 (2007).
- 144 Song, S. H., Wang, X., Xiao, P., Effect of microstructural features on the electrical properties of TiO<sub>2</sub>, *Mater. Sci. Eng. B*, **94**, 40 (2002).
- 145 Nádia, R.C., Machado, F., Santana, V.S., Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25, *Catal. Today*, **107-108**, 595 (2005).
- 146 Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Mascou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl.*, **57**, 603 (1985).
- 147 Ortiz Islas Emma Elisa, Síntesis y estudio de nuevos materiales preparados por el proceso sol-gel de titania modificada con diferentes iones, *Tesis Doctoral en Ciencias UAM-Iztapalapa*, 2004.
- 148 Palacios Beas E. G., Apuntes del curso de interfases y superficies, unidad V, Ing. en metalurgia y materiales, *ESIQIE-IPN, México* (2004).
- 149 Patil, A.J., Shinde, M.H., Potdar H.S., Deshpande S.B., Sainkar S.R., Mayadevi S., Date S.K., Chemical synthesis of titania (TiO<sub>2</sub>) powder via mixed precursor route for membrane applications, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 7 (2001).
- 150 Bokhimi, A., Morales, A., Novaro, O., López, T., Sánchez, E., Gómez, R., Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO<sub>2</sub> crystalline phases, *J. Mater. Res.*, **10**, 2788 (1995).
- 151 Bowering, N., Walker, G. S., Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Appl. Catal. B*, **62**, 208 (2006).
- 152 Kwon, C.H., Kim, J.H., Jung, I.S., Shin, H., Yoon, K.H., Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nano-composite thin films, *Ceramics International*, **29**, 851 (2003).
- 153 Zhu, K.R., Zhang M.S., Hong J.M., Yin, Z., Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal, *Mater. Sci. Eng. A*, **403**, 87 (2005).
- 154 Zhang, H.Z., Banfield, J.F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2073 (1998).
- 155 Zhang H.Z., Banfield, J.F., Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481 (2000).
- 156 Reddy, K. M., Gopal Reddy, C. V., Manorama, S. V., Preparation, characterization and spectral studies on nanocrystalline anatasa TiO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.*, **158**, 180 (2001).

- 157 Sanchez, A., Lopez, T., Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, *Mat. Lett.*, **25**, 271 (1995).
- 158 Bahnemann, D. W., Current challenges in photocatalysis: improved photocatalysts and appropriate photoreactor engineering, *Res. Chem. Intermed.*, **26**, 207 (2000).
- 159 Rino, J. P., Studart, N., Structural correlations in titanium dioxide, *Phys. Rev. B*, **59**, 6643 (1999).
- 160 Maira, A.J., Yeung, K.L., Lee, C.Y., Yue, P.L., Chan, C.K., Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. Catal.*, **192**, 185 (2000).
- 161 Muggli, D. S., Larson S. A., Falconer J. L., Photocatalytic oxidation of ethanol using transient reaction, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15886 (1998).
- 162 Kavitha, R., Meghani, S., Jayaram, V., Synthesis of titania films by combustion flame spray pyrolysis technique and its characterization for photocatalysis, *Mater. Sci. Eng. B*, **139**, 134 (2007).
- 163 Mo, S. D., Ching, W. Y., Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B*, **51**, 13023 (1995).
- 164 Zhang, Y., Weidenkaff, A., Reller, A., Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Mater. Lett.*, **54**, 375 (2002).
- 165 Nakayama, T., Structure of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Multilayer Films, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 237 (1994).
- 166 Sánchez, A., López, T., Gómez, R., Bokhimi, A., Morales, A., Novaro, O., Synthesis and characterization of Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Solid State Chem.*, **122**, 309 (1996).
- 167 Park, H. K., Kim, D. K., Hee, C., Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1325 (1997).
- 168 Wang, H., Wu, Z., Zhao, W., Guan, B., Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric, *Chemosphere* **66**, 185 (2007).
- 169 Li, F. B., Li, X. Z., Ao, C. H., Hou, M. F., Photocatalytic conversion of NO using TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> catalysts in ambient air environment, *Appl. Catal. B. Environ.*, **54**, 275 (2004).
- 170 Chao, H., Yun, Y., Xingfang, H., Andre, L., Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films, *Appl. Surf. Sci.*, **200**, 239 (2002).
- 171 Kolenko, Yu. V., Garshev A. V., Churagulov B. R., Boujday, S., Portes, P., Colbeau-Justin, C., Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **172**, 19 (2005).
- 172 Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K., Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, **192**, 185 (2000).
- 173 Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S., Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746 (1997).
- 174 Zhang, J., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Investigations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system, *J. Catal.*, **198**, 1 (2001).
- 175 Xu J-H., Shiraishi, F., Photocatalytic decomposition of acetaldehyde in air over titanium dioxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1096 (1999).

- 176 Muggli, D. S., Lowery K. H., Falconer, J. L., Identification of Adsorbed Species during Steady-State Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **180**, 111 (1998).
- 177 Muggli, D. S., McCue, J. T., Falconer, J. L., Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **173**, 470 (1998).
- 178 Sano, T., Negishi, N., Uchino, K., Tanaka, J., Matsuzawa, S., Takeuchi, K., Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> with photodeposited metals and metal oxides, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 93 (2003).
- 179 Martyanov I. N., Klabunde, K. J., Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz, *J. Catal.*, **225**, 408 (2004).
- 180 Szczepankiewicz, S. H., Moss, J. A., Hoffmann, M. R., Electron Traps and the Stark Effect on Hydroxylated Titania Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7654 (2002).
- 181 Yu, J. C., Lin, J., Lo, D., Lam, S. K., Influence of thermal treatment on the adsorption of oxygen and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, *Langmuir* **16**, 7304 (2000).
- 182 Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- 183 Stoeckli, H. F., Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon* **28**, 1 (1990).
- 184 Mc. Enaney, B., and Mays, T. J., in Introduction to carbon Science, *Ed. H. Marsh, Butterwoths, London*, 153 (1989).
- 185 Anderson, J. R., "Structure of Metallic Catalysts", *A.P. London* (1975).
- 186 Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption, surface area and Porosity, *A.P., London*, (1975).

## ANEXOS

### Anexo A1

**Tabla A.1.1 Aplicaciones selectas de la fotocatalisis** <sup>[44]</sup>.

Propiedad	Categoría	Aplicación
Autolimpieza	Materiales para residencias o edificios de oficinas	Tejas exteriores, componentes de la cocina y el baño, acabados interiores, superficies plásticas, aluminio, roca y cortinas, persianas.
	Lámparas para interiores o exteriores y sistemas relacionados	Papel traslúcido para lámparas interiores, cubiertas sobre lámparas fluorescentes y en lámparas de túneles.
	Materiales para caminos	Muros aislantes de sonido, semáforos y reflectores.
	Otros	Materiales para tiendas, tela para ropa de hospital y coberturas en spray para autos.
Limpieza del aire.	Limpiadores de aire interior	Limpiador de aire, acondicionadores de aire equipados fotocatalíticamente y limpiadores de aire interior para fábricas.
	Purificadores de aire exterior	Concreto para autopistas, calles y áreas peatonales, paredes de túneles, muros aislados del sonido y muros de edificios.
Purificación del agua.	Agua potable	Agua de ríos, agua subterránea, lagos y tanques de almacenamiento de agua.
	Otros	Tanques de alimentación de peces, drenaje de agua y agua de desecho industrial.
Actividad antitumoral.	Terapia contra el cáncer	Instrumentos del tipo endoscópico.
Auto-esterilización	Hospital	Mosaicos para cubrir las paredes y pisos de salas de operación, catéteres de silicón y uniformes de hospital.
	Otros	Baños públicos, baños y cuartos de crianza de ratas.

Anexo A2

**Compuestos que han sido degradados exitosamente por el proceso de la fotocatalisis heterogénea**

**Tabla A.2.1 Fotodegradación del semiconductor de TiO<sub>2</sub> en compuestos nitrogenados <sup>[182]</sup>.**

Sustrato	Sustrato
2-,3-, y 4-nitrofenol	Azul de metileno
2,5-dinitrofenol	Hidrato metílico de Viologen
Trinitrofenol	Monuron
Atrazina	Nitrotolueno
Dimetilformamida	2-,3-,4-metilpiridina
Nitrobenzeno	3-hidroxi-3-fenilpropilo
4-nitrotrofenil-etilfenilfosfinato	Prolina
4-nitrofenil-dietil-fosfato	Piridina
4-nitrofenil-isopropilfenil-fosfinato	1,3,5,-triazina-2,4-diamina
Azobencenos	Teofilina
Ciclofosfamida	Timina
EDTA	6-cloro- <i>N,N,N</i> -trietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina
Anaranjado de metilo	

**Tabla A.2.2 Fotodegradación del semiconductor de TiO<sub>2</sub> en aromáticos clorados <sup>[182]</sup>.**

Sustrato	Sustrato
2-clorofenol	1,2-diclorobenceno
3-clorofenol	1,4-diclorobenceno
4-clorofenol	2,3,4-triclorodifenilo
2,4-diclorofenol	2,7-diclorodibenzo-p-dioxina
3,4-diclorofenol	2-clorodibenzo-p-dioxina
2,6-diclorofenol	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
2,4,5-triclorofenol	2,4-diclorofenoxiacético
Pentaclorofenol	Hexaclorobenceno
Clorobenceno	PCBs
1,2,4-triclorobenceno	DDT
1,3-diclorobenceno	Surfactantes clorados

**Tabla A.2.3 Fotodegradación del semiconductor de TiO<sub>2</sub> en alifáticos clorados y compuestos olefínicos** <sup>[182]</sup>.

Sustrato	Sustrato
1,1,1-tricloroetano	Tetracloruro de carbono
1,1,2,2-tetracloroetano	Ácido cloroacético
1,1,1,2-tetracloroetano	Cloroetano
1,1,2-tricloroetano	Cloroformo
1,1,2-tricloro-1,2,2,-trifluoroetano	Cloruro de metileno
1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano	Tetracloroetileno
1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano	Tricloroetileno
1,1-difluoro-1,2-dicloroetano	Cloral hidratado
1,1-dicloroetano	Cloranil
1,2-dicloroetano	Cloruro de cloroetilamonio
1,2-dicloroetileno	Ácido dicloroacético
1,2-dicloropropano	Ácido tricloroacético
Éter Bis (2-cloroetílico)	Éter Bis (2-cloroetílico)

**Tabla A.2.4 Fotodegradación del semiconductor de TiO<sub>2</sub> en hidrocarburos, ácidos carboxílicos, alcoholes, halocarbonos, y compuestos de heteroátomos** <sup>[182]</sup>.

Sustrato	Sustrato	Sustrato	Sustrato
1,3-butadieno	Di-n-butil- ftalato	Bromododecano	Sulfuro de difenilo
1,2-dibromoetano	Etileno	Dodecanol	Dodecano
2,2,5-trimetilpentano	Formaldehído	1-propanol	Sulfato de dodecilo
2-etoxietanol	Hexano	Fluorofenoles	Sulfanato de dodecilbenceno
2-metoxietanola	2-propanol	4-tiofenil-1-butanol	Etano
Acenafteno	Melathion	Alcohol 4-hidroxibencilo	Etanol
Acetona	Metanol	Ácido acético	Acetato de etilo
Benceno	Metil-vinil-cetona	Acetofenona	Ácido fórmico
Etilbenceno	Naftaleno	Ácido atípico	Isobutano
Ácido benzoico	Fenol	Alquilfenoles	Isobuteno
Bromoformo	Aromáticos	1-butanol	Ácido láctico
Catecol	polinucleares	Butadieno	Ácido oxálico
Catecol	Propeno	Ácido butírico	Ácido propiónico
Cresoles	Alcohol ter-butílico	Ciclohexeno	Piridina
Ciclohexano	Tolueno	ciclohexendicarboxílico	Ácido salicílico
Dietil ftalato	Xilenos	Dibromometano	Sucrosa
	1,3-difenil-2-benzofurano		
	Bromodecano		



## Anexo A3

### A.3.1 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Cuando una superficie sólida se pone en contacto con una fase gaseosa o con vapor, ocurre una acumulación de moléculas gaseosas en la interfase. En general, al sólido se le denomina adsorbente y al gas o vapor, adsorbato. Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas en el equilibrio, la extensión del fenómeno depende de la temperatura, la presión del gas y el área superficial efectiva del sólido.

La adsorción reduce el desbalance de las fuerzas atractivas existentes en la superficie y por lo tanto, la energía libre superficial de un sistema heterogéneo. La descripción fenomenológica de la adsorción en la interfase sólido-gas se realiza en términos de ecuaciones empíricas del tipo  $x = f(P, T)$ , donde  $x$  es la cantidad adsorbida al equilibrio. Como en muchos otros estudios experimentales, es conveniente llevar a cabo los experimentos a temperatura constante; así, se obtienen las llamadas isotermas de adsorción. Alternativamente, se puede estudiar el fenómeno a presión constante; en este caso, la cantidad adsorbida en función de la temperatura se relaciona por medio de las isóbaras de adsorción <sup>[148]</sup>. Cuando se lleva a cabo la adsorción, el movimiento de las moléculas gaseosas se restringe a dos dimensiones, por lo que los procesos de adsorción gaseosa involucran una disminución en la entropía del sistema. Dado que el proceso también involucra una disminución en la energía libre, de la ecuación de estado  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  se desprende que la entalpía de adsorción debe ser negativa; así, la adsorción de gases y vapores en sólidos son siempre procesos exotérmicos a condiciones de equilibrio, por lo que la adsorción disminuye al incrementarse la temperatura.

La naturaleza de las fuerzas atractivas que actúan en la interfase determina el tipo de adsorción que se lleva a cabo; por lo general, la adsorción se divide en dos tipos: fisisorción, debida a fuerzas físicas, como las de van der Waals, y quimisorción, debida a fuerzas de enlace.

Las diferencias existentes entre ambos tipos de adsorción se resumen en la tabla A.3.1. Existen casos intermedios dado que es difícil de marcar claramente una línea de separación entre ellos; además, siempre que se presenta quimisorción existe fisisorción en mayor o menor grado, dado que las fuerzas que determinan a esta última son de tipo general.

**Tabla A.3.1 Diferencias entre la adsorción de tipo física y química**

	<b>Adsorción Física</b>	<b>Adsorción Química</b>
Fuerzas de atracción:	van der Waals.	Comparables a ligaduras químicas.
Calor de adsorción:	< 10 kcal/mol.	> 20 kcal/mol.
Cantidad adsorbida:	Depende principalmente del adsorbato.	Depende tanto del adsorbato como del adsorbente.
Especificidad:	Baja.	Elevada.
Rango de T:	Adsorción apreciable solamente por debajo del punto de ebullición del adsorbato.	Puede ocurrir también a temperaturas elevadas.
Energía de activación:	Baja.	Puede ser elevada.
Arreglo espacial:	Es posible en multicapas.	Como máximo en monocapas.
Desorción:	Fácil	Puede ser difícil o acompañada de transformaciones químicas.

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, Emmett y Teller, conocido como BET <sup>[183]</sup>. Está 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 mesa y macroporos, obteniéndose datos experimentales para reproducir isothermas de adsorción.

En la determinación del área superficial, es posible utilizar los modelos tanto de BET como de Duvinin-Radushkevich (DR) <sup>[183,184]</sup>. El método BET se basa en un modelo de adsorbato de capa a capa, y es aplicable a materiales no microporosos; mientras que el modelo DR, se basa en el "llenado de volumen" de los sitios de adsorción más energéticamente favorecidos en una superficie heterogénea, y su aplicación resulta más adecuada para materiales microporosos; no obstante, en algunos casos, para una mejor descripción del material analizado, pueden ser utilizados los modelos BET y DR en forma conjunta. En este sentido, dada la experiencia que se tenía de los catalizadores sol-gel en trabajos anteriores, en relación al tipo de porosidad que estos presentan, generalmente del tipo de mesoporos, se utilizó la ecuación BET en la determinación del área superficial.

La ecuación BET (68), utiliza el intervalo de  $0.05 \leq P/P_s \leq 0.33$  de una isoterma para derivar el volumen de una monocapa de adsorbato, a partir de la cual obtiene un área superficial equivalente.

### BET

$$\frac{P/P_s}{V_a(1-P-P_s)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \frac{P}{P_s} \quad (68)$$

### BJH

$$\begin{aligned} \text{Diámetro de poros} &= \text{diámetro Kelvin} + \text{grosor de capas preabsorbidas} \\ &= 8.3 / \log(P/P_o) + t \quad (\text{para N}_2 \text{ a } 77^\circ\text{K}) \end{aligned} \quad (69)$$

### Dubinin-Atakov (DA)

$$V = V_o \exp [-(\varepsilon/E)^n] \quad (70)$$

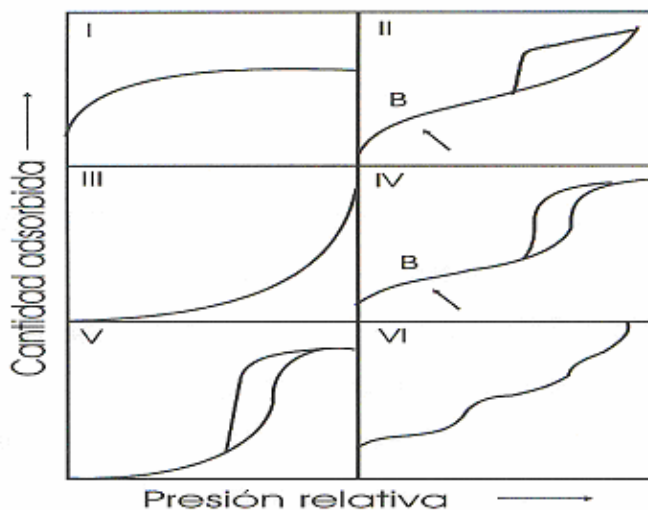
### Dubinin-Radushkevich (DR)

$$\log V = \log V_o - D \log^2 (P/P_s) \quad (71)$$

## A.3.2 Evaluación de los datos de adsorción

De los distintos tipos de isothermas depende del tipo de gas y de sólido que se utilice, sin embargo, la mayoría de las isothermas de adsorción física pueden agruparse en cinco tipos, como las que se esquematizan en la Figura A.3.1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) <sup>[146]</sup>. El objetivo del análisis del tipo de isoterma es fundamentalmente con el fin de identificar la naturaleza del proceso de adsorción ya sea en monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos <sup>[146,185]</sup>. En la mayor parte de los casos las isothermas a un recubrimiento suficientemente bajo, se reduce a una forma lineal, la cual se denomina frecuentemente como la región de la Ley de Henry.

En superficies heterogéneas, esta región lineal puede caer por debajo de la presión más baja que experimentalmente puede medirse. En general, los datos de adsorción del gas se obtienen del volumen adsorbido o desorbido en el equilibrio, en función de la presión relativa  $P/P_s$ , donde  $P$  es la presión del adsorbato y  $P_s$  la presión saturada ambas en el equilibrio.



**Figura A.3.1 Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC**

### A.3.3 Tipos de Isothermas. Clasificación de la IUPAC

La clasificación de la IUPAC <sup>[146]</sup> de los diferentes tipos de isothermas se describe a continuación:

*Isotherma del Tipo I.* Se caracterizan por un aumento inicial rápido de la cantidad adsorbida a medida que se aumenta la presión del gas. A partir de una presión determinada, se observa la tendencia a alcanzar un valor límite. Se conocen como isothermas de Langmuir y se obtienen cuando la adsorción está restringida a la formación de una monocapa. Las isothermas de quimisorción presentan este comportamiento (por ejemplo, amoníaco en carbón a 273K). Este tipo de isothermas también son características de adsorción física en los siguientes casos:

- (1) Sistemas en los cuales existe interacción no-específica fuerte entre el adsorbato y el adsorbente (adhesión), aunado a fuerzas de cohesión débiles entre las moléculas del adsorbato.
- (2) Sistemas en los cuales el sólido tiene una estructura porosa muy fina (por ejemplo, nitrógeno en carbón microporoso a 77K).

*Isoterma del Tipo II.* Son muy frecuentes, típicas de adsorción física en materiales no-porosos (por ejemplo, nitrógeno en sílica gel a 77K). También se les conoce como isothermas sigmoides. En contraste con la tipo I, las moléculas de adsorbato presentan fuerzas de cohesión relativamente fuertes, lo que conduce a la formación de multicapas. La parte inicial de la curva, caracterizada por un incremento rápido en la cantidad adsorbida, equivale a la isoterma tipo I. El punto B en la curva representa la formación de una monocapa, a partir de donde se inicia la formación de multicapas, lo que puede conducir a condensación superficial. La adsorción física en sólidos microporosos también resulta en isothermas tipo II, en cuyo caso el punto B corresponde tanto a la formación de una monocapa superficial completa como a la saturación de los microporos por condensación capilar; el resto de la curva corresponde a la formación normal de multicapas.

*Isoterma del Tipo III.* Las isothermas de este tipo son relativamente raras y corresponden a sistemas en los cuales la cohesión entre las moléculas del adsorbato es más fuerte que la adhesión adsorbato-adsorbente (fuerzas de adsorción en la primera capa relativamente débiles). La adsorción inicial es lenta hasta que la superficie cubierta es lo suficientemente grande para que las interacciones entre moléculas adsorbidas y moléculas libres comiencen a dominar el proceso, lo que resulta en la formación de multicapas. Puede decirse entonces que el proceso es autocatalítico en términos del fenómeno de adsorción. Ejemplos, adsorción de bromo sobre sílica gel a 352K y adsorción de nitrógeno sobre hielo.

*Isoterma del Tipo IV.* Son similares a las de tipo II y por lo general corresponden a sistemas donde existe condensación capilar en sólidos porosos con diámetro efectivo entre 2 y 20 nm. En este caso, después de que los poros se saturan la adsorción posterior para la formación de multicapas no ocurre, lo que da como resultado la meseta final muy cercana a la presión de saturación del vapor. El límite máximo de adsorción está gobernado por el volumen total de poros. Ejemplo, adsorción de benceno en gel de óxido férrico a 320K.

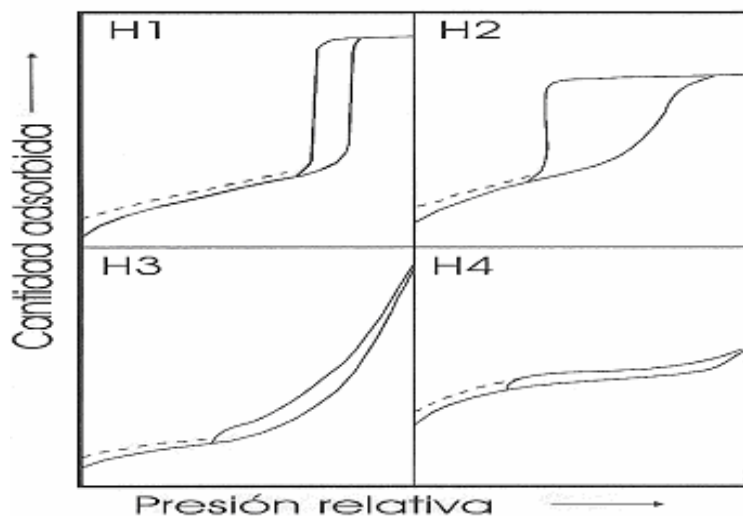
*Isoterma del Tipo V.* Al igual que las de tipo III, este tipo de isothermas corresponden a sistemas donde la adsorción de la primera capa es débil, pero en este caso también se presenta condensación capilar, como en las de tipo IV. Ejemplo, vapor de agua sobre carbón a 373K.

Existen clasificaciones de isothermas más complejas, pero por lo general representan combinaciones y extensiones de los cinco tipos básicos descritos.

*Isotherma del tipo VI.* Isothermas notables que no entran en la clasificación IUPAC son las escalonadas, asociadas con la adsorción sobre superficies sólidas uniformes. En ellas, cada escalón corresponde a la formación de una capa monomolecular completa.

### A.3.4 Lazos de histéresis de adsorción

Las histéresis que aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de adsorción física de nitrógeno, se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos, cuya característica particular es que la desorción se lleve a cabo desde un menisco esférico y no desde una pared plana. Los tipos de lazos de histéresis son los que se esquematizan en la Figura A.3.2 <sup>[146]</sup>.



**Figura A.3.2 Tipos de lazos de histéresis**

*Lazo de histéresis H1.* En el lazo de histéresis H1 (anteriormente denominado "A"), los dos ramales son casi verticales y aproximadamente paralelos en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Este tipo de lazo de histéresis se asocia con materiales porosos de los que se sabe por otros métodos, que consisten de aglomerados o empaquetamiento compacto de esferas aproximadamente uniformes, dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tiene distribuciones estrechas de tamaño de poro.

*Lazo de histéresis H2.* El lazo histéresis H2 (anteriormente denominado del tipo "E"), se considera un caso intermedio de los extremos H1 y H4. Este lazo se presenta en materiales porosos (por ejemplo, geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos), pero en estos sistemas la distribución de tamaños y formas de poros no están bien definidas. Anteriormente a este tipo de lazos se le relacionaba con los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (poros del tipo "cuello de botella"), sin embargo, en la actualidad se le relaciona con los efectos de interconexión en la red de poros [146].

*Lazo de histéresis H3.* El lazo de histéresis H3 (antes denominado del tipo "B"), de igual manera que el ciclo H2, es considerado como un intermedio entre los ciclos H1 y H4. Este ciclo no muestra una adsorción límite a  $p/p_s$  alta y se presenta en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.

*Lazo de histéresis H4.* En este lazo los ramales son aproximadamente horizontales y paralelos en un amplio intervalo de  $p/p_0$ . Este lazo relacionado con poros estrechos en forma de rendija, pero en este caso, el carácter de la isoterma del tipo 1 indica la existencia de macroporosidad.

### **A.3.5 Evaluación del área superficial, volumen y tamaño de poro de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>**

El identificar la presencia de que tipo de porosidad prevalece un sólido, resulta muy importante, sobre todo definir si estos son del tipo de microporos o mesoporos, por las características que le confiere uno u otro a estos materiales. Por ejemplo, en los materiales donde sus propiedades catalíticas dependen del área superficial la presencia de microporos puede causar efectos sobre sus propiedades. Por lo tanto, generalmente si el sólido presenta microporosidad, los cálculos de distribución de tamaño de poro no deben fundamentarse a partir de una sola isoterma y de preferencia aplicar otro modelo adicional al BET, que puede ser el DR [183,146].

En general, los materiales sólidos de alta área superficial son porosos con diferente geometría del espaciado y dimensiones (volumen) de estos huecos o poros, que finalmente

definen una determinada textura de estos materiales, en este sentido es importante no confundir cuando un sólido presente rugosidad o asperezas con un tipo de porosidad. Para su estudio y análisis los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño y tipo <sup>[146]</sup> (Tabla A.3.2).

De acuerdo con la tabla A.3.2, los microporos y mesoporos son los que son objeto de mayor análisis, de este modo, si se trata de sólidos mesoporosos, de acuerdo al modelo BET, la adsorción y desorción física de nitrógeno, se deduce que se lleva a cabo mediante un mecanismo de capa por capa. Sin embargo, también surte efecto el tamaño capilar, esto en el sentido que la desorción ocurra desde un menisco esférico, en lugar de desde una pared plana, lo que puede inducir a la formación de un lazo de histéresis en la isoterma <sup>[186]</sup>.

**Tabla A.3.2 Clasificación de tamaño y tipo de poros** <sup>[146]</sup>

Clasificación	Tamaño (Å)	Tipos de poro
Microporos	0-25	Poros cerrados
Mesoporos	25-500	Poros abiertos
Macroporos	Mas de 500	Poros cilíndricos Poros continuos Poros discontinuos Poros forma de embudo Poros forma de rendija

Por lo que respecta a los microporos, su mismo tamaño tan cercano a algunas moléculas de gas, hace que su interacción con los mismos, sea diferente, por ejemplo, la difusión es más lenta y en algunos casos hasta despreciable, presentando un comportamiento como si fuera un tamiz molecular, otro aspecto importante es que el llenado de los microporos debido a su alto potencial de adsorción, se llenan en la primera adsorción, antes que los mesoporos y se vacían en la última desorción, por lo que estos no se ajustan al mecanismo de capa por capa que establece el modelo BET <sup>[184]</sup>. De igual manera, en la determinación del volumen de poro, se debe de tomar en cuenta si se trata de un sólido microporoso o mesoporoso. Cuando se trata de microporos, el modelo Dubinin, resulta el más apropiado para el cálculo, en el caso de mesoporos, se utiliza el volumen total de poros (isotermas BET) o bien el volumen acumulativo de poros, mediante el método BJH.



En el método BJH, el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante dos mecanismos, por formación de multicapas, a  $P/P_s < (P/P_s)_{\text{histéresis}}$ , y por condensación capilar, de igual forma, a  $P/P_s < (P/P_s)_{\text{histéresis}}$ , estos modelos expresan volúmenes diferenciales de poros en función de tamaño de poros.

Anexo 4

**A.4. Valores de la posición 2θ de la anatasa, broquita y rutilo**

Los valores de la posición 2θ de las reflexiones de anatasa, broquita y rutilo se muestran en las tablas siguientes obtenidas a partir de las cartas PDF contenidas en el software PCPDFWIN. La radiación utilizada para este caso fue CuKα.

**Tabla A.4.1 Valores de la posición 2θ de la anatasa**

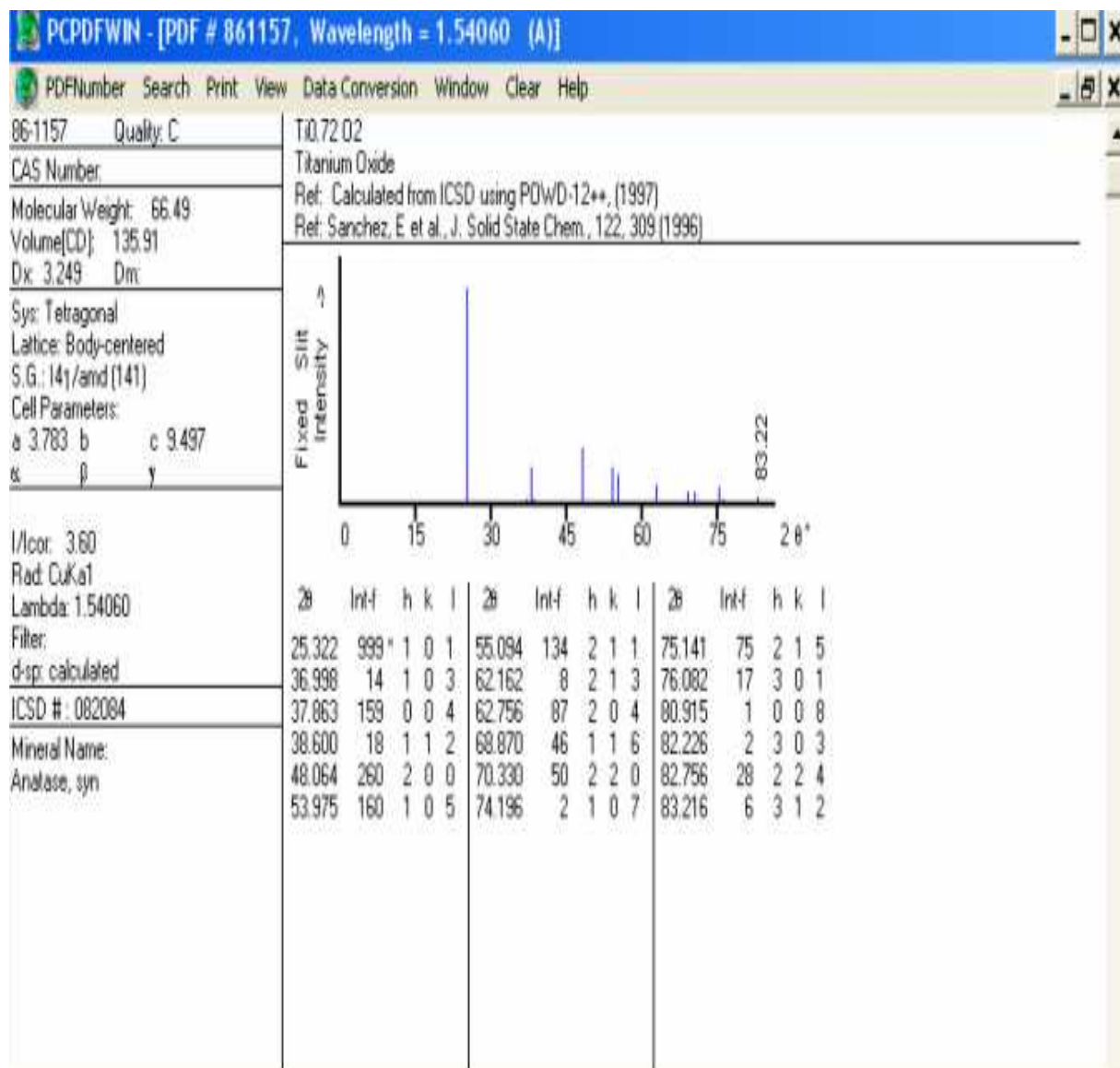


Tabla A.4.2 Valores de la posición 2θ de la broquita

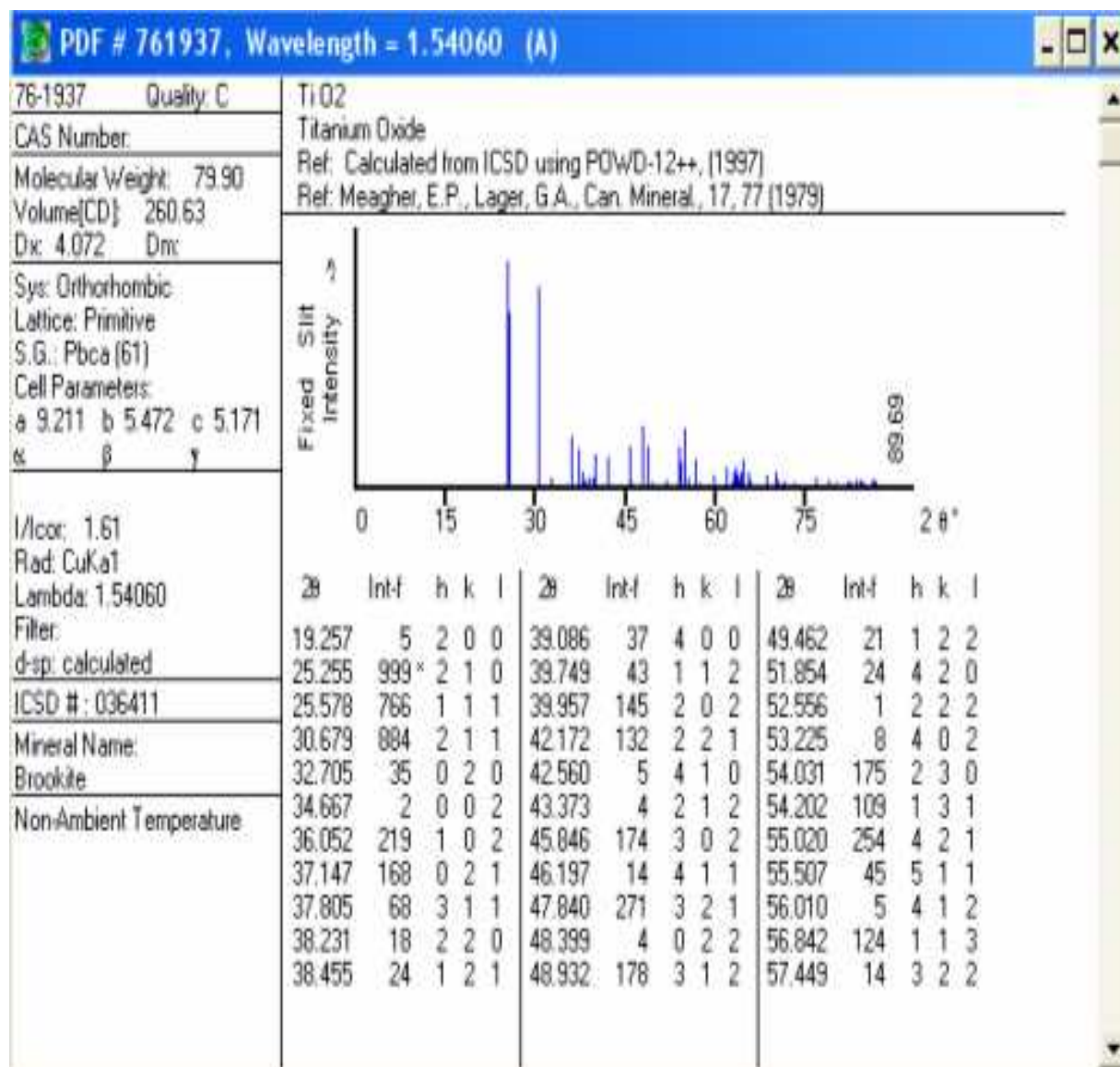
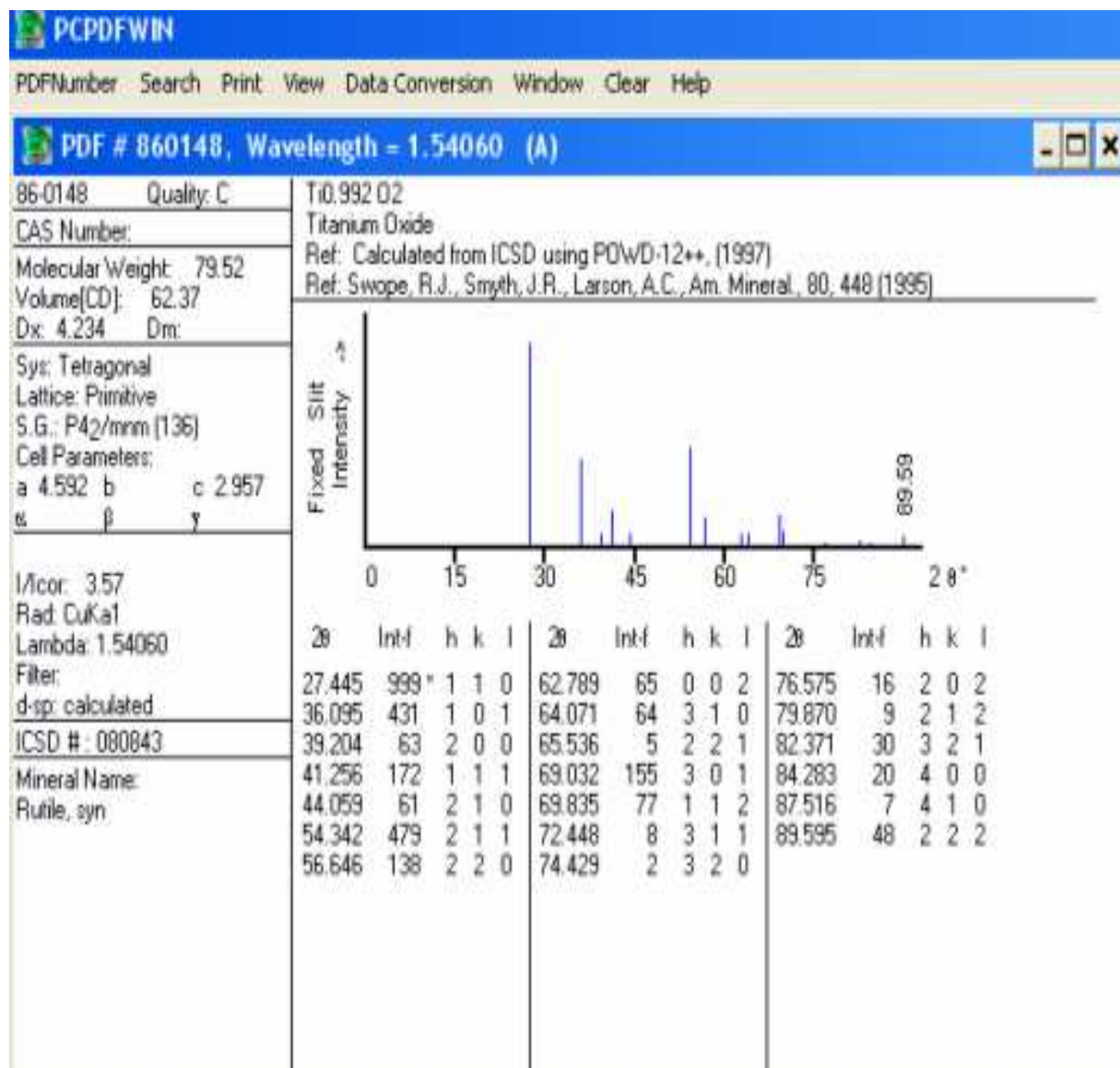


Tabla A.4.3 Valores de la posición 2θ del rutilo



### A.5 Valores de las distancias interplanares de la anatasa, broquita y rutilo

Los valores de las distancias interplanares de anatasa, broquita y rutilo se muestran en las tablas siguientes obtenidas a partir de las cartas JPDF contenidas en el software EVA. La radiación utilizada para este caso fue CuK $\alpha$ .

Tabla A.5.1 Valores de las distancias interplanares para la anatasa

Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540600				
TiO <sub>2</sub>		d (Å)	i	h	k	l
Titanium Oxide		3.52000	100	1	0	1
Anatase, syn		2.43100	10	1	0	3
		2.37800	20	0	0	4
		2.33200	10	1	1	2
		1.89200	35	2	0	0
		1.69990	20	1	0	5
		1.66650	20	2	1	1
		1.49300	4	2	1	3
		1.48080	14	2	0	4
		1.36410	6	1	1	6
		1.33780	6	2	2	0
		1.27950	2	1	1	7
		1.26490	10	2	1	5
		1.25090	4	3	0	1
		1.18940	2	0	0	8
		1.17250	2	3	0	3
		1.16640	6	2	2	4
		1.16080	4	3	1	2
		1.06000	2	2	1	7
		1.05170	4	3	0	5
		1.04360	4	3	2	1
		1.01820	2	1	0	9
		1.00700	2	2	0	8
		0.99670	2	3	2	3
		0.95550	4	3	1	6
		0.94640	4	4	0	0
		0.92460	2	3	0	7
		0.91920	2	3	2	5
		0.91380	2	4	1	1
		0.89660	4	2	2	9
		0.88900	2	2	2	8
		0.88190	2	4	1	3
		0.87930	2	4	0	4
		0.84640	2	4	2	0
		0.83080	2	3	2	7
		0.82680	4	4	1	5
		0.81020	2	3	0	9
		0.79740	4	4	2	4
		0.79280	2	0	0	12
<p><b>Lattice :</b> Body-centered tetragonal</p> <p><b>S.G. :</b> I41/amd (141)</p> <p><b>a =</b> 3.78520</p> <p><b>c =</b> 9.51390</p> <p><b>Z =</b> 4</p>		<p><b>Mol. weight =</b> 79.90</p> <p><b>Volume [CD] =</b> 136.31</p> <p><b>Dx =</b> 3.893</p> <p><b>l/lcor =</b> 3.30</p>				
<p><b>Color:</b> Colorless</p> <p><b>Sample source or locality:</b> Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.</p> <p><b>General comments:</b> Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.</p> <p><b>General comments:</b> Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.</p> <p><b>Additional pattern:</b> Validated by calculated pattern.</p> <p><b>Temperature of data collection:</b> Pattern taken at 25 C.</p> <p><b>Additional pattern:</b> See ICSD 9852 (PDF 71-1166).</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 82 (1969)						
<p><b>Radiation :</b></p> <p><b>SS/FOM :</b> F30= 74(0.0116,35)</p>		<p><b>Filter :</b> Not specified</p> <p><b>d-sp :</b> Not given</p>				

Tabla A.5.2 Valores de las distancias interplanares para la Broquita

Pattern : 01-076-1934		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
TiO <sub>2</sub>		d (Å)	i	h	k	l	d (Å)	i	h	k	l
Titanium Oxide		4.58700	5	2	0	0	*1.20250	15	2	3	3
Brookite		3.50917	999	2	1	0	1.19329	16	1	4	2
		3.46186	792	1	1	1	1.18427	1	3	0	4
		2.89780	952	2	1	1	*1.18427	1	6	2	2
		2.72450	47	0	2	0	1.18972	25	6	3	0
		2.56900	3	0	0	2	1.16743	20	7	0	2
		2.47383	235	1	0	2	1.16411	15	2	4	2
		2.40703	171	0	2	1	1.16185	7	0	2	4
		2.36693	75	3	1	1	1.15725	13	3	1	4
		2.34246	21	2	2	0	1.15341	39	5	3	2
		2.32823	25	1	2	1	*1.15341	39	1	2	4
		2.29350	42	4	0	0	1.15102	21	7	2	1
		2.25256	42	1	1	2	1.14675	35	8	0	0
		2.24141	148	2	0	2	1.14153	18	4	4	1
		2.13140	142	2	2	1	*1.14153	18	7	1	2
		2.11388	6	4	1	0	1.13762	16	5	4	3
		2.07289	4	2	0	2	1.12070	45	4	0	4
		1.96701	191	3	0	2	1.09773	1	4	1	4
		1.95490	17	4	1	1	1.09633	1	8	1	1
		1.89139	293	3	2	1	1.09491	1	4	3	3
		1.86911	4	0	2	2					
		1.85015	189	3	1	2					
		1.83149	29	1	2	2					
		1.75458	32	4	2	0					
		1.73093	1	2	2	2					
		1.71089	9	4	0	2					
		1.68876	203	2	3	0					
		1.68340	119	1	3	1					
		1.66043	290	4	2	1					
		1.64710	54	5	1	1					
		1.63232	5	4	1	2					
		1.60655	142	1	1	3					
		1.60432	86	2	3	1					
		1.59480	20	3	2	2					
		1.53914	59	2	1	3					
		1.52900	3	6	0	0					
		1.49309	103	3	3	1					
		*1.49309	103	5	0	2					
		1.47214	16	6	1	0					
		1.46408	74	1	3	2					
		1.45920	109	5	2	1					
		1.44998	63	0	2	3					
		*1.44998	63	4	2	2					
		1.44001	80	3	1	3					
		*1.44001	80	5	1	2					
		1.43220	126	1	2	3					
		1.42389	7	4	3	0					
		1.41520	73	6	1	1					
		1.41116	40	2	3	2					
		1.38255	2	2	2	3					
		1.37218	2	4	3	1					
		1.36225	58	0	4	0					
		1.33443	78	3	3	2					
		1.33072	42	4	1	3					
		1.31676	28	0	4	1					
		1.31390	23	6	0	2					
		1.31016	27	3	2	3					
		*1.31016	27	5	2	2					
		1.30588	13	2	4	0					
		1.30340	7	1	4	1					
		1.29063	4	6	2	1					
		1.28450	21	0	0	4					
		1.27729	3	6	1	2					
		1.27209	10	1	0	4					
		1.26564	1	2	4	1					
		1.25192	1	5	3	1					
		1.24539	1	4	3	2					
		*1.23677	44	2	0	4					
		1.23474	44	7	1	1					
		1.22559	8	4	2	3					
		1.22020	4	5	1	3					
		1.20940	11	3	4	1					
		1.20623	31	2	1	4					
		1.20250	15	0	4	2					
Lattice : Orthorhombic		Mol. weight = 79.90									
S.G. : Pbca (61)		Volume [CD] = 256.84									
a = 9.17400		Dx = 4.132									
b = 5.44900		Z = 8									
c = 5.13800		l/lcor = 1.64									
a/b = 1.68361											
c/b = 0.94293											
ICSD collection code: 036408											
Temperature factor: ATF											
Remarks from ICSD/CSD: REM TEM 298.											
Sample source or locality: Specimen from Binnatal, Switzerland.											
Additional pattern: See PDF 29-1360.											
Data collection flag: Ambient.											
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=1000(0.0000,30)											



Tabla A.5.3 Valores de las distancias interplanares para el Rutilo

Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540600				
TiO <sub>2</sub>		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Titanium Oxide		3.24700	100	1	1	0
Rutile, syn		2.48700	50	1	0	1
<i>Also called:</i> titania		2.29700	8	2	0	0
		2.18800	25	1	1	1
		2.05400	10	2	1	0
		1.68740	60	2	1	1
		1.62370	20	2	2	0
		1.47970	10	0	0	2
		1.45280	10	3	1	0
		1.42430	2	2	2	1
		1.35980	20	3	0	1
		1.34650	12	1	1	2
		1.30410	2	3	1	1
		1.27390	1	3	2	0
		1.24410	4	2	0	2
		1.20060	2	2	1	1
		1.17020	6	3	2	0
		1.14830	4	4	0	0
		1.11430	2	4	1	0
		1.09360	8	2	2	2
		1.08270	4	3	3	0
		1.04250	6	4	1	1
		1.03640	6	3	1	2
		1.02710	4	4	2	0
		1.01670	1	3	3	1
		0.97030	2	4	2	1
		0.96440	2	1	0	3
		0.94380	2	1	1	2
		0.90720	4	4	0	3
		0.90090	4	5	1	0
		0.88920	8	2	1	3
		0.87740	8	4	3	1
		0.87380	8	3	3	2
		0.84370	6	4	2	2
		0.82920	8	3	0	3
		0.81960	12	5	2	1
		0.81200	2	4	4	0
		0.78770	2	5	3	0
<b>Lattice :</b> Tetragonal <b>S.G. :</b> P42/mnm (136) <b>a =</b> 4.59330 <b>c =</b> 2.95920 <b>Z =</b> 2		<b>Mol. weight =</b> 79.90 <b>Volume [CD] =</b> 62.43 <b>Dx =</b> 4.250 <b>Dm =</b> 4.230 <b>l/cor =</b> 3.40				
<b>General comments:</b> No impurity over 0.001%. <b>Sample source or locality:</b> Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. <b>General comments:</b> Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. <b>Optical data:</b> A=2.9467, B=2.6505, Sign=+ <b>General comments:</b> Optical data on specimen from <i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i> , 1 555. <b>Reflectance:</b> Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R <sub>3</sub> R%=20.3, Disp.=Std. <b>Vickers hardness number:</b> VHN <sub>100</sub> =1132-1187. <b>General comments:</b> Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. <b>General comments:</b> Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. <b>Additional pattern:</b> Validated by calculated pattern. <b>General comments:</b> Naturally occurring material may be reddish brown. <b>Color:</b> White <b>Temperature of data collection:</b> Pattern taken at 25 C. <b>Data collection flag:</b> Ambient.						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 83 (1969)						
<b>Radiation :</b> CuKα1 <b>Lambda :</b> 1.54056 <b>SS/FOM :</b> F30=107(0.0088,32)		<b>Filter :</b> Monochromator crystal <b>d-sp :</b> Not given <b>Internal standard :</b> W				