



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**“INFLUENCIA DE BIOMOLÉCULAS EN LA FORMACIÓN DE FASES
CRISTALINAS DE TiO_2 Y SU USO COMO SOPORTE DE
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE ORO PARA SU
APLICACIÓN EN SÍNTESIS ORGÁNICA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:
EDGAR SALVADOR FUENTES ENCINAS

GUANAJUATO, GTO.,

AGOSTO 2017

Índice

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1. Óxido de titanio (TiO_2).

1.1. Fases Cristalinas de los óxidos de titanio.

1.1.1 Anatasa.

1.1.2 Rutilo.

1.1.3 Broquita.

1.1.4 Cambios de Fase de la TiO_2 .

1.1.4.1 Teoría Martensítica.

1.1.4.2 Teoría Tuning.

2. Métodos de Síntesis del Óxido de Titanio.

2.1 Método Sol-Gel.

2.2 Método de Precipitación.

2.3 Método Hidrotermal.

3. Síntesis Biomimética.

3.1 Glucosa.

3.2 Almidón.

3.3 Albumina.

Índice

3.4 Adenina.

3.5 Guanina.

3.6 Cafeína.

4. Catalizadores Heterogéneos a base de Óxidos Metálicos.

4.1 Aplicaciones de TiO₂ en Catálisis Heterogénea.

4.2 Reacción de Esterificación.

4.2.1 Catalizadores heterogéneos utilizados en las reacciones de esterificación.

4.3 Reacción de reducción de nitrofenol.

5. Métodos de Caracterización de Materiales.

5.1 Espectroscopia Infrarrojo.

5.2 Espectroscopia Raman.

5.3 Difracción de rayos X.

5.4 Ultravioleta.

5.5 Análisis Textural.

5.5.1 Método de Absorción-Desorción de Nitrógeno a 77°K

6. Hipótesis General.

6.1 Objetivos.

6.1.1 Objetivo General.

6.1.2 Objetivos Específicos.

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1 Síntesis de óxidos de titanio

1.1.1 Síntesis de óxidos de titanio por el método de precipitación.

1.2 Impregnación de óxidos de titanio con cobre.

Índice

- 1.3 Impregnación de óxidos de titanio con oro.
- 1.4 Modelos de reacciones de catálisis.
 - 1.4.1 Reacción de esterificación.
 - 1.4.1.1 Metodología para la reacción de esterificación.
 - 1.4.2 Reacción de reducción del 4-Nitrofenol.
 - 1.4.2.1 Curva de calibración del 4-Nitrofenol.
 - 1.4.2.2 Metodología para la reacción de reducción del 4-Nitrofenol.
- 1.5 Análisis FTIR.
- 1.6 Análisis Raman.
- 1.7 Difracción de Rayos X.
- 1.8 Análisis UV-Vis.
- 1.9 Adsorción de Nitrógeno.

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 1.1 Espectroscopia Raman e Infrarroja de óxidos de titanio.
- 1.2 Difracción de Rayos X de óxidos de titanio.
- 1.3 Fisisorción de Nitrógeno (BET).
- 1.4 Reacción de esterificación en presencia de óxidos de titanio.
- 1.5 Impregnación de metales al TiO₂-Guanina.
- 1.6 Caracterización de Cu/TiO₂-Guanina.
- 1.7 Reducción del Nitrofenol.
- 1.8 Conclusiones.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de la fase Anatasa del TiO₂.



Índice

Figura 1.2 Estructura de la fase Rutilo del TiO₂.

Figura 1.3 Estructura de la base Broquita del TiO₂.

Figura 1.4 Estructuras de (a) dislocaciones o (b) maclas.

Figura 1.5 Estructura de la Glucosa.

Figura 1.6 a) se muestra el arrollamiento helicoidal de la amilosa, b) muestra el punto de ramificación $\alpha(1 \rightarrow 6)$ en la amilopectina.

Figura 1.7 Estructuras (a) primaria, (b) secundaria, (c) terciaria y (d) cuaternaria de las proteínas.

Figura 1.8 Estructura de la pirimidina y la purina, así como de las principales bases nitrogenadas derivadas de ellas presentes en los ácidos nucleicos.

Figura 1.9 Estructura de la Cafeína.

Figura 1.10 Espectros UV-Visible del nivel de absorbancia que emiten las bases nitrogenadas.

Figura 1.11 Reacción General de una esterificación.

Figura 1.12 Mecanismo de reacción para una esterificación.

Figura 1.13 Representación de un catalizador soportado.

Figura 1.14 Reacción General de una reducción de 4-NP a 4-AP.

Figura 1.15 Esquema propuesto por Tao Ma donde se muestra la función del catalizador con nanopartículas de oro en la reducción del 4-NP.

Figura 2.1 Reacción General de una Esterificación.

Figura 2.2 Curva de Calibración del KOH/EtOH contra CH₃COOH.

Figura 2.3 Reacción General de reducción del 4-NP a 4-AP.

Figura 2.4 Curva de Calibración de la Absorbancia contra Concentración.

Figura 2.5 Espectro UV-Vis del 4-NP con diferentes concentraciones.

Índice

Figura 3.1 Espectros de FTIR del primer grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Glu}$, $\text{TiO}_2\text{-Alb}$

Figura 3.2 Espectros Raman del primer grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación, donde A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Alm}$, $\text{TiO}_2\text{-Alb}$.

Figura 3.3 Espectros Raman del primer grupo de los óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación, donde A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Alm-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Alb-Cal}$ y $\text{TiO}_2\text{-Glu-Cal}$.

Figura 3.4 Espectros de FTIR del segundo grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Aden}$, $\text{TiO}_2\text{-Cafe}$ y $\text{TiO}_2\text{-Guan}$.

Figura 3.5 Espectros Raman del segundo grupo de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R son Anatasa, Broquita y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Aden}$, $\text{TiO}_2\text{-Guan}$.

Figura 3.6 Espectros de FTIR del segundo grupo de óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Aden-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Cafe-Cal}$ y $\text{TiO}_2\text{-Guan-Cal}$

Figura 3.7 Espectros Raman del segundo grupo de los óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación. A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Aden-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Guan-Cal}$, $\text{TiO}_2\text{-Cafe-Cal}$.

Figura 3.8 Espectros DRX del segundo grupo de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R representan Anatasa, Broquita y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Guan}$, $\text{TiO}_2\text{-Aden}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cafe}$.

Figura 3.9 Espectros DRX del segundo grupo calcinado a 500°C de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R representan Anatasa, Broquita

Índice

y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Guan-Cal, TiO₂-Aden-Cal y TiO₂-Café-Cal.

Figura 3.10 Fisisorción de Nitrógeno para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden, TiO₂-Cafe y TiO₂-Guan.

Figura 3.11 BJH de Desorción para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden, TiO₂-Cafe y TiO₂-Guan.

Figura 3.12 Fisisorción de Nitrógeno para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación y calcinados a 500°C. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Café-Cal y TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.13 BJH de Desorción para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación y calcinados a 500°C. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Café-Cal y TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.14 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de amilo en presencia de los dos grupos sintetizados de TiO₂. Los materiales utilizados en la reacción son: Bco, TiO₂-Bco, TiO₂-Bco-Cal, TiO₂-Alm, TiO₂-Alb, TiO₂-Glu, TiO₂-Aden, TiO₂-Guan y TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.15 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de etilo en presencia de los dos grupos sintetizados. Los materiales utilizados como catalizadores son: Bco, TiO₂-Bco, TiO₂-Alm, TiO₂-Glu, TiO₂-Alb, TiO₂-Guan, TiO₂-Aden.

Figura 3.16 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de metilo en presencia de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales utilizados como catalizadores son: TiO₂, TiO₂-Guan y TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.17 Espectros UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP utilizando diferentes óxidos metálicos.

Figura 3.18 Espectros de FTIR de Cu/TiO₂-Guan-Cal y Cu/TiO₂-Guan.

Índice

Figura 3.19 Espectro Raman de Cu/TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.20 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizada como blanco.

Figura 3.21 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de TiO₂-Cal

Figura 3.22 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de TiO₂-Guan-Cal.

Figura 3.23 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de Cu/TiO₂-Bco-Cal.

Figura 3.24 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de Cu/TiO₂-Guan-Cal.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades Fisico-químicas de las diferentes fases del TiO₂.

Tabla 1.2 Ejemplos de óxidos metálicos utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación.

Tabla 1.3 Ejemplos de catalizadores soportados en reacciones de esterificación.

Tabla 2.1 Cantidades adicionadas en la síntesis de los óxidos de titanio.

Tabla 2.2 Datos obtenidos para la curva de calibración entre el KOH/EtOH contra CH₃COOH.

Tabla 2.3 Datos obtenidos para la curva de calibración entre la absorbancia contra la concentración.

Tabla 2.4 Abreviaturas utilizadas de los materiales utilizados en las reacciones.

Tabla 3.1 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de amilo en presencia de TiO₂ modificadas.

Índice

Tabla 3.2 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de etilo en presencia de TiO_2 modificadas.

Tabla 3.3 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de metilo en presencia de TiO_2 modificadas.

Capítulo I

CAPITULO I ANTECEDENTES

En este capítulo se pondrá el porqué del presente trabajo, realizando una investigación de los óxidos de titanio, sus propiedades fisicoquímicas, sus fases cristalinas, su uso en la industria y su uso como catalizadores en cierto tipo de reacciones. Del mismo modo, también se hablará de los tipos de metodologías para sintetizar óxidos de titanio y de las teorías que se proponen para ellas. Por último, se propondrá una hipótesis junto con los objetivos del presente trabajo.

1. Óxido de Titanio (TiO_2)

El óxido de titanio (TiO_2) se encuentra en la naturaleza en forma de un mineral llamado ilmenita (FeTiO_3). Es muy conocido que el óxido de titanio cristalino presenta tres fases a condiciones ambientales, las cuales son anatasa, rutilo y broquita. Aunque contengan la misma fórmula molecular, cada una tiene propiedades fisicoquímicas y estructurales muy diferentes [1] debido a que cada fase cristalina lleva consigo un cambio en el empaquetamiento de los átomos, las dimensiones de los cristales y por consecuencia una variación en su área específica, porosidad, y otras características texturales. La temperatura a la cual se presenta una transformación de fase cristalina de los TiO_2 depende mucho de las condiciones a las cuales se sintetiza el sólido. Además, estas condiciones influyen características el resto de las propiedades químicas y texturales del material [2-3]. La anatasa y el rutilo tienen una estructura tetragonal mientras que la broquita tiene una estructura ortorrómbica, estas estructuras cristalinas provocan que el material pueda ser empleado como catalizador heterogéneo y/o fotocatalizador y ser utilizado en distintas reacciones químicas.

1.1. Fases Cristalinas de los óxidos de titanio

1.1.1 Anatasa

Capítulo I

La anatasa es una de las tres fases cristalinas estables conseguidas a temperatura ambiente, además es una de las dos fases cristalinas metaestables de la titania junto con la broquita (Figura 1). En el proceso de calcinación se logra conseguir a 700°C la transición de fase de la anatasa a la fase cristalina rutilo. Algunos autores describen que a 500°C es suficiente para alcanzar la transición de fase de anatasa a rutilo cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo. La fase cristalina anatasa tiene una estructura tetragonal con dos TiO_2 en su celda unitaria (seis átomos) [4]. Los parámetros de red son: $a=b= 3.7710\text{Å}$ y $c= 9.430\text{Å}$ con un radio de $c/a = 2.5134$ como se muestra en la figura.

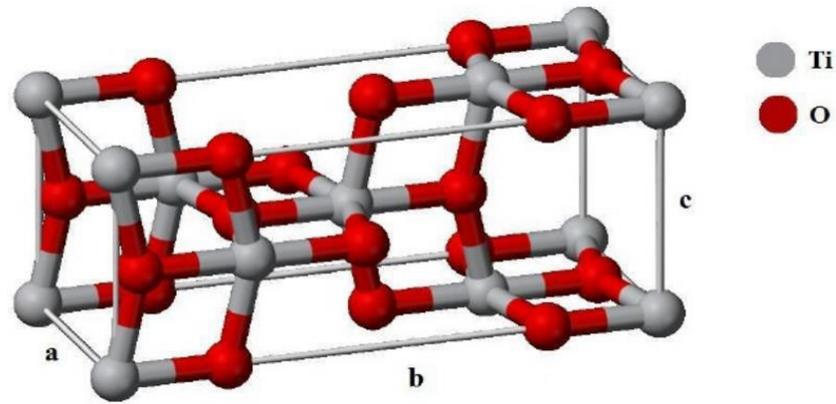


Figura 1.1 Estructura de la fase Anatasa del TiO_2

1.1.2 Rutilo

Debido a las propiedades químicas y estabilidades mecánicas del dióxido de titanio, que son una gran brecha de energía semiconductor de tipo n, se ha utilizado para desarrollar sensores de gas basados en el material policristalino de película gruesa o partículas pequeñas. El óxido de titanio tiene una fase estable llamada rutilo (estructura de material). Su celda unidad contiene un átomo de titanio (Ti) que ocupa el centro de un núcleo que está rodeado por seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un octaedro cuasi-regular [4]. Los parámetros de red corresponden ahora a $a = b = 4,5933\text{Å}$ y $c=2,9592 \text{Å}$ con radio c/a de 0.6442.

Capítulo I

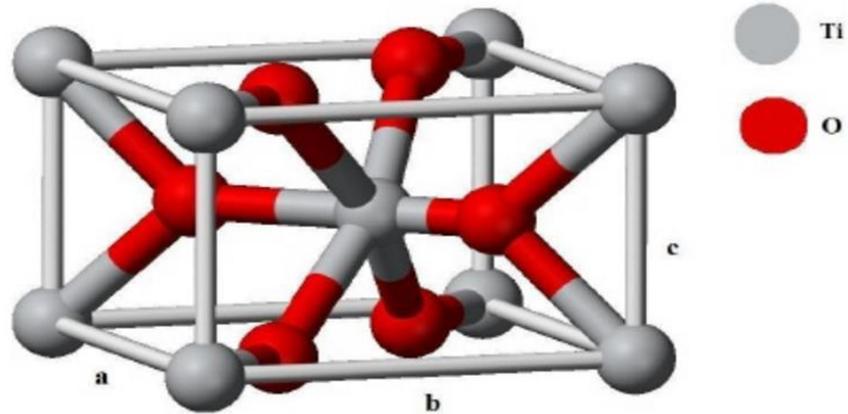
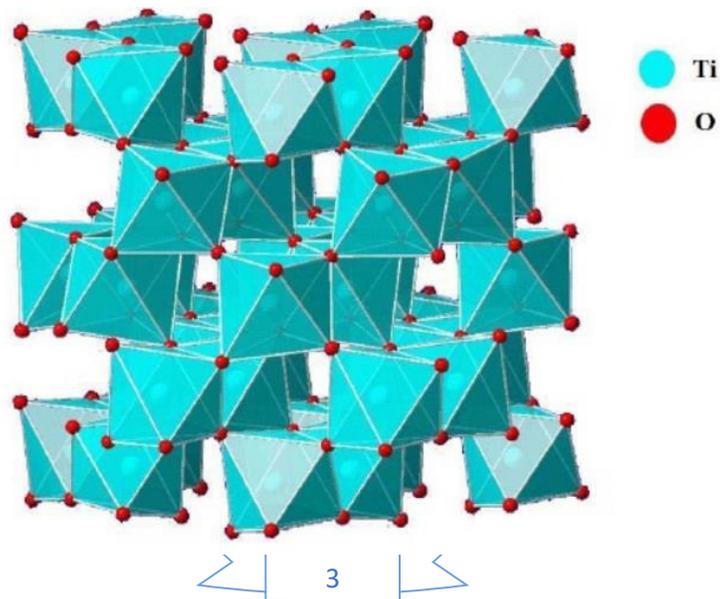


Figura 1.2. Estructura de la fase Rutilo del TiO_2 .

1.1.3. Broquita

La fase cristalina broquita es una de las más complicadas de conseguir ya que tiene un mayor volumen de celda que los otros dos. También es el menos denso de las tres fases cristalinas. Su celda unitaria se compone de ocho TiO_2 en su fórmula y está formado por octaedros de óxido de titanio intercambiados, similar al rutilo y la anatasa, se muestra en la siguiente figura. La broquita pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, su grupo espacial es $Pbca$. Por definición, la estructura de la broquita es de menor simetría que sus otras estructuras. La dimensión de su celda unitaria es desigual. También las longitudes del enlace Ti-O varían más que en las fases cristalinas del rutilo y la anatasa, al igual que los ángulos de enlace entre el O-Ti-O [4]. La Tabla 1 muestra las propiedades físicas y químicas de las tres estructuras cristalinas del óxido de titanio.



Capítulo I

Figura 1.3. Estructura de la fase Broquita del TiO₂

Tabla 1.1 Propiedades Fisico-químicas de las diferentes fases del TiO₂.

Propiedades	Anatasa	Rutilo	Broquita
Fórmula molecular	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Peso molecular	79.866	79.866	79.866
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
Color	Sólido blanco	Sólido blanco	Sólido blanco
Densidad g/cm³	3.90	4.27	4.13
Punto de fusión °C	Se transforma a rutilo	1855	Se transforma a rutilo
Punto de ebullición °C		2972	
Índice de refracción (n_D)	2.488	2.609	2.583
Constante dieléctrica	48	110-117	78
Dureza (escala Mohs)	5.5-5.6	7.0-7.5	5.5-5.6

1.1.4. Cambios de Fase de la TiO₂

Uno de los aspectos importantes a considerar durante la síntesis de titania es las condiciones que favorecen un cambio o estabilidad de alguna de sus fases, debido a que la actividad de estos materiales está relacionada con la estructura del sólido y por consiguiente de la fase que adopta. Se sabe que al sintetizar el óxido de titania, es común encontrar la fase desordenada o amorfa, y conforme se somete a un tratamiento térmico, se pasa de la amorfa a la anatasa a temperaturas por debajo de los 700 °C y de la anatasa al rutilo por arriba de esta temperatura. La broquita se ha comentado que es una fase inestable de transición. Dichos valores de temperatura pueden variar de acuerdo a las condiciones iniciales y método de

Capítulo I

síntesis utilizado. Sin embargo, para poder comprender algunos aspectos sobre estos cambios en la estructura cristalina, es importante conocer las teorías que describen los cambios de fase en los materiales.

1.1.4.1 Teoría martensítica

En general, la transformación martensítica es un mecanismo de transformación de fases que ocurre en algunos metales y no metales, y no únicamente en los aceros. Esta transformación involucra la formación de una interfase semi o coherente entre dos fases de igual composición química, interface que crece rápidamente por un proceso no difusional de cizalladura homogénea de la retícula, la cual microscópicamente se manifiesta con la distorsión de los granos de la fase madre y la aparición de un relieve superficial. En cuanto a los modelos para explicar dicha transformación, la teoría cristalográfica que prevalece es la TFCM, con algunos cambios que buscan introducir la influencia de defectos microestructurales en el favorecimiento o inhibición del cambio de estructura.

El fenómeno del endurecimiento del acero es conocido por el hombre hace cientos de años en el siglo XIX Sorby, Martens y Osmond identificaron los microconstituyentes del acero, gracias al uso del microscopio y el desarrollo del ataque químico. El siguiente paso, cerca de 1890, fue dado por los profesores H.M. Howe y F. Osmond, quienes descubrieron el carácter alotrópico del hierro. Para nombrar las distintas microestructuras del acero, Howe propuso los nombres de ferrita, cementita y perlita, mientras Osmond propuso el de martensita, este último en honor al metalurgista pionero Adolph Martens. Años más tarde, Bain (1924) publicó su trabajo más reconocido, dando inicio al estudio cristalográfico de la transformación martensítica. En este trabajo, Bain propone un modelo a partir del cual la transformación martensítica se produce por medio de la deformación de la estructura cristalina de la fase madre; esta deformación hoy se conoce como la distorsión de Bain. Nishiyama y Wasserman establecieron las relaciones de orientación entre las fases madre y producto. En los años 50, dos grupos de trabajo independientes, el primero conformado por Wechsler, Lieberman y Read, y el segundo por Bowles y Mackenzie, desarrollaron dos modelos matemáticos que resultaron las mejores descripciones de la cristalografía de la transformación martensítica; estos son conocidos como “La teoría fenomenológica de la

Capítulo I

crystalografía de la martensita (TFCM). Estos modelos, en una secuencia específica, reproducen la transformación de la estructura cristalina y la generación del plano de hábito.

Frecuentemente se recurre a la martensita para describir una microestructura dura, resultante del temple del acero; pero, como dijo Wayman, “la descripción de la fase producto de una transformación martensítica, ahora trasciende su significado original, considerando que esta también ha sido establecida en aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, gases solidificados y polímeros.

Las formas más notables de la martensita, en los distintos sistemas de aleaciones, son los listones y las placas (Christian, 1970). Estas microestructuras presentan en su interior una alta densidad de dislocaciones (Fig. 1.4 a) o maclas (Fig. 1.4 b), las cuales se denominan subestructura. La formación de esta subestructura se explica desde la TFCM, como el resultado de una deformación adicional necesaria para producir el plano de hábito (Ma & Pond, 2008).

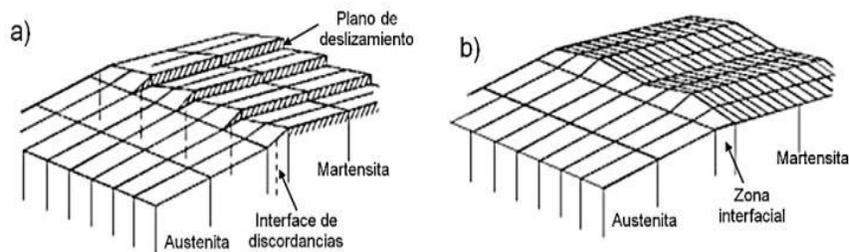


Figura 1.4 Estructuras de (a) dislocaciones o (b) maclas.

En términos generales, la transformación martensítica es un mecanismo de transformación de fases sin difusión, donde se involucran movimientos atómicos coordinados de cizalladura, produciendo la distorsión de la estructura cristalina y la conservación de la composición química de la fase producto respecto a la fase madre, pues los átomos conservan sus vecinos relativos.

1.1.4.2. Teoría “*Tuning*”

Esta teoría no es muy conocida, debido a que se considera más probable que las transformaciones de fase en los materiales ocurran mediante el mecanismo martensítico. La

Capítulo I

teoría “tunning” o de sintonizado indica que los átomos se difunden en líneas planares hasta lograr alinearse varios de estos para conformar un plano cristalino.

2. Métodos de Síntesis del Óxido de Titanio

Como se comentó en párrafos anteriores, la temperatura en la cual ocurra la transformación de una fase cristalina en la titania dependerá del método y condiciones iniciales de la síntesis del material. Además, algunas características superficiales pueden ser modificadas de acuerdo al método de síntesis utilizados, tales como acides y valor del ancho de banda prohibida. Lo anterior repercutirá directamente en las propiedades del material y sus aplicaciones. Los métodos más comúnmente utilizados para la síntesis de este sólido se describen a continuación.

2.1 Método Sol-gel

Este es uno de los métodos más comunes en la actualidad para la síntesis de materiales. A través de su uso es posible la obtención de materiales con distintas propiedades y características tales como polvos, fibras y películas. Dichos materiales poseen un amplio potencial de aplicaciones tecnológicas y químicas, destacando la fabricación de vidrios de especialidad, de cerámicos y de sólidos con aplicaciones en varias ramas de la química como por ejemplo en adsorción y en catálisis. Consiste en un sol que es una suspensión coloidal de partículas con tamaño muy pequeño (1-100 nm) en un líquido, el cual hacen que las partículas continúen en suspensión. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado), es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas cuya longitud promedio es mayor que una micra. Un coloide es una solución de macromoléculas o bien, dispersiones de moléculas pequeñas que forman agregados. Los coloides están constituidos por partículas sólidas con diámetros comprendidos entre 1 y 100 nm. El método sol-gel, involucra principalmente alcóxidos metálicos los cuales permiten la obtención de redes moleculares que contienen oxígenos, a través de reacciones de hidrólisis y condensación [5]. El método de sol-gel se puede dividir en dos etapas fundamentales: hidrólisis y condensación.

Capítulo I

Reacción de hidrólisis



Reacción de condensación



Es muy frecuente el uso de aditivos con el objetivo de mejorar el proceso y obtener mejores materiales. Algunos de los aditivos, pueden ser el ácido acético y la acetilacetona, las cuales reaccionan químicamente a nivel molecular con los alcóxidos, dando origen a nuevos precursores moleculares [6], y es por esto que los procesos de hidrólisis y condensación generales se modifican [7].

El método de sol-gel presenta varias ventajas sobre las técnicas tradicionales como el método de precipitación. Algunas de estas ventajas pueden ser:

- La temperatura requerida para todas las etapas es relativamente baja, de este modo se minimiza la degradación térmica del material y de las especies atrapadas en él, dando alta pureza.
- Precursores tales como alcóxidos y mezclas de alquil/alcóxidos son con gran frecuencia volátiles y fácilmente purificados a niveles muy altos, usando técnicas desarrolladas para la industria. Esto contribuye a la alta pureza de los productos.
- Los precursores organometálicos son con frecuencia miscibles, el dopaje controlado homogéneo es fácil de conseguir.
- Las condiciones químicas del método son relativamente leves. La hidrólisis y la condensación son catalizadas por ácidos y bases, pero las condiciones extremas de pH pueden evitarse fácilmente, especialmente por el uso de dos métodos de paso en el que el ácido cataliza la hidrólisis es seguida de una neutralización rápida o almacenamiento en búfer. De esta manera el pH de especies orgánicas sensibles e incluso las especies biológicas que incluyen enzimas y células completas pueden atraparse y todavía conservan sus funciones.
- Los materiales altamente porosos y nanocristalinos se pueden preparar por este método.

Capítulo I

- Por medio de los precursores, el control del tamaño de la partícula coloidal, el tamaño del poro y la porosidad puede lograrse durante las velocidades de hidrólisis y condensación.
- El uso de precursores funcionalizados dan uniones covalentes de especies orgánicas y biológicas a estructuras de materiales porosos es posible.
- Mediante el control de las condiciones del envejecimiento y del secado se puede lograr controlar el tamaño del poro y el control de la resistencia mecánica.
- Mediante el uso de precursores organometálicos que contienen ligandos orgánicos polimerizables, los materiales pueden contener ambas redes de polímeros inorgánicos y orgánicos.
- Especies orgánicas atrapadas pueden servir como directores para la creación de poros con tamaño y forma controlada. La posterior eliminación de estas especies (por ejemplo, mediante tratamiento térmico o ácido fuerte) deja "huellas moleculares" con potencial sitios catalíticos.
- La calidad óptica de los materiales es generalmente buena, lo que lleva a las aplicaciones de los componentes ópticos.
- La baja temperatura del proceso de sol-gel es generalmente por debajo de la temperatura de cristalización de materiales de óxido, y esto permite la producción de materiales amorfos inusuales.
- Alta reactividad de las partículas, resultado de su tamaño, estructura (amorfa o cristalina), naturaleza de su superficie y sitios ácidos para su condensación.
- Ruta de síntesis de materiales reproducibles y controlables.

El método sol-gel también presenta algunas desventajas y limitaciones, las cuales pueden ser:

- Los precursores son a menudo caros y sensibles a la humedad, lo que limita las plantas de producción a gran escala para aplicaciones especializadas tales como recubrimientos ópticos.
- El proceso también consume mucho tiempo, en particular cuando se requieren envejecimiento, cuidado y secado. Aunque esto no es necesariamente un factor limitante en el que se prevén largas series de producción continuas, sí significa que

Capítulo I

el volumen total de material en la línea de proceso es inevitablemente significativamente mayor que en los procesos más rápidos.

- Por último, el problema de los cambios dimensionales en la densificación y de la contracción y el agrietamiento por tensión en el secado, aunque no insalvable, no se requiere una cuidadosa atención.

Estas limitaciones significativas hacen hincapié en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel para explotar sus ventajas al máximo en aplicaciones en las que pueden proporcionar propiedades no alcanzables por otros métodos [8].

2.2 Método de Precipitación

Es un método convencional para la preparación de polvos cerámicos o sólidos puros de óxidos metálicos pudiendo rechazar el sobrenadante de impurezas. Además, permite controlar la morfología y distribución de tamaño de partícula hasta cierto grado con adición de ciertas moléculas como surfactantes. [buscar un artículo donde controlen el tamaño de partícula] El método en general, consiste en precipitar un material ya sea inorgánico u orgánico de tal forma, que los contraiones del precursor salino y el agente precipitante puedan ser removidos fácilmente por centrifugación y lavados o por calcinación. Este proceso involucra el uso de sales como precursores usualmente cloruros, oxiclорuros o nitratos, disueltos en agua u otro disolvente. Los correspondientes hidróxidos de metales formados una vez disueltas las sales del precursor son precipitados por la adición de una solución básica como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio. Los hidróxidos de metal son lavados y filtrados para eliminar las sales de cloruros o nitratos solubles en el medio y calcinados para obtener un polvo del óxido como producto final.

La precipitación de hidróxidos puede desarrollarse partiendo de una solución alcalina que es acidificada o de una solución ácida elevando el pH. La mayoría de los hidróxidos son precipitados a partir de soluciones ácidas por adición de un agente precipitante. Usualmente amonio o carbonato de sodio. Si otros iones no influyen adversamente el desarrollo catalítico, se puede usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH . Dependiendo de los iones del metal y del agente precipitante precipitan los hidróxidos, carbonatos o hidroxycarbonatos [9].

Capítulo I

La concentración, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son parámetros que deben ser controlados de forma cuidadosa en este método de precipitación. Una desventaja de este método es la dificultad para controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaños. Por lo general, una precipitación rápida sin control da como resultado partículas de gran tamaño. Sin embargo, el uso de surfactantes, el empleo sonoquímico, precipitación reactiva de alta gravedad, etc, aparecen como alternativas novedosas y viables para optimizar las características morfológicas del sólido precipitado [10].

2.3 Método Hidrotermal

El método hidrotermal se inició a mediados del siglo XIX por los geólogos y estaba dirigido a simulaciones de laboratorio de fenómenos hidrotermales naturales. En el siglo XX, la síntesis hidrotermal toma gran fuerza en la síntesis de materiales, sobre todo en los campos de la hidrometalurgia y de cristal único de crecimiento [11]. Sin embargo, las severas condiciones (supercrítico) de reacción requeridas en particular para el crecimiento de monocristales han hecho que bajen los niveles de investigación química y la comercialización de estos materiales.

El método de síntesis hidrotermal es una técnica de procesamiento químico húmedo que utiliza bajas temperaturas para la preparación de materiales y principalmente cerámicos que implica el calentamiento de una solución acuosa de sales solubles o una suspensión acuosa de sales insolubles a temperaturas y presiones superiores a 25 ° C y 100 kPa, respectivamente, para cristalizar y obtener el material con la fase deseada.

Una definición más detallada del proceso es que utiliza reacciones de fase única o heterogéneas en medio acuoso a una temperatura elevada ($T > 25^{\circ}\text{C}$) y presión ($P > 100\text{ kPa}$) para cristalizar materiales cerámicos directamente de la solución. Sin embargo, los investigadores también utilizan este término para describir los procesos llevados a cabo en condiciones ambientales. La síntesis por lo general se lleva a cabo a presión autógena, que corresponde a la presión de vapor saturado de la solución a la temperatura especificada y la composición de la solución hidrotérmica. Los límites superiores de la síntesis hidrotermal se

Capítulo I

extienden a más de 1000 ° C y 500 MPa de presión [12]. Sin embargo, se prefieren condiciones suaves para los procesos comerciales donde las temperaturas son inferiores a 350°C y presiones de menos de aproximadamente 50 MPa. La transición de leve a condiciones severas se determina principalmente por la corrosión y resistencia a los límites de los materiales de construcción que comprenden los recipientes de reacción hidrotérmica. La investigación de este método ha llevado a una mejor comprensión de la química hidrotermal, que ha reducido significativamente el tiempo de reacción, la temperatura y presión para la cristalización hidrotermal de los materiales ($T < 200\text{ °C}$, $P < 1,5\text{ MPa}$) [13-14]. Este avance ha hecho que la síntesis hidrotermal sea un método más económico ya que los procesos pueden ser diseñados utilizando la tecnología de reactor de presión rentable y probado y metodologías ya establecidas por la industria de procesos químicos.

Los reactivos utilizados en la síntesis hidrotérmica se denominan precursores. Los mineralizadores son aditivos (en su mayoría inorgánicos, pero en algunos casos orgánicos) que se utilizan a menudo para controlar el pH y / o en concentración excesivamente alta para promover la solubilidad. También otros aditivos se utilizan para fines específicos, tales como para promover la dispersión de partículas y cristalización de ciertas fases o para controlar la morfología de cristal. Los informes de síntesis de la cerámica se remontan a finales del siglo 19, pero el primer artículo sobre la síntesis hidrotermal de los materiales ferroeléctricos se publicó en 1955. Flaschen preparó BaTiO₃, a partir de éster de titanio y una solución de hidróxido de bario a un pH 11 a 14 y una temperatura > 80 ° C durante 1-2 horas. Posteriormente, varias composiciones ferroeléctricos han sido preparados por el método hidrotérmico [15].

Las temperaturas son inferiores a las necesarias en el proceso cerámico y en el sol-gel. Algunos ejemplos de productos obtenidos por este método son: cuarzo, dióxido de cromo (CrO₂), zeolitas, granate de Y-Al (Y₃Al₅O₁₂). Hay numerosas variables en la síntesis hidrotérmica que se pueden alterar para producir diferentes materiales, como los reactivos de partida con los cuales se va a formar el material microporoso, la solubilidad de esos compuestos de partida, el solvente, el pH de la mezcla de síntesis, tiempo de añejamiento, temperatura y presión de la reacción, agitación, la presencia de agentes mineralizantes, la presencia y tipo de iones compensantes de carga y el tiempo de reacción. Este último

Capítulo I

parámetro es particularmente importante ya que las síntesis son, en general, cinéticamente controladas, a partir de diferentes fases metaestables que se forman en el tiempo. Los materiales microporosos también se forman fuera de esas condiciones generales. Por ejemplo, algunos materiales se forman a temperatura y a presión ambiente, mientras que otros a condiciones más severas. Una estrategia particularmente útil en la formación y diseño de nuevos materiales microporosos ha sido la inclusión de iones cuaternarios de amonio (iones hidróxidos o sales de haluro) o aminas orgánicas en la mezcla de síntesis. Esas moléculas huésped orgánicas actúan como agentes directrices de estructuras y se incorporan al producto final, reemplazando el catión metálico que usualmente compensa la carga y otras moléculas fuera del armazón. Es la forma y el tamaño de las moléculas orgánicas lo que puede conducir a la formación de nuevas estructuras microporosas que frecuentemente no se producen por otros métodos [16]. La síntesis hidrotérmica de materiales microporosos, hasta hace algunos años, estaba dirigida exclusivamente a las zeolitas, pero la tendencia actual es la de obtener este mismo tipo de materiales usando metales de transición para que conformen el armazón estructural, aprovechando las virtudes de este tipo de compuestos. Algunos materiales microporosos basados en metales de transición, preparados por el método hidrotérmico [17] son: TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , ZrO_2 y Nb_2O_5 . Por ejemplo, el MnO_2 es un sólido microporoso que exhibe canales de hasta 7 Å de diámetro en los minerales hollandita, cryptomelane y todorokita. Se han hallado análogos sintéticos de esos minerales en presencia de cationes metálicos (M) como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Su estructura está basada en unidades octaédricas $[\text{MnO}_6]$ y cationes metálicos en los canales. La estequiometría es $\text{MxMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [18-19].

El mecanismo de la reacción consiste en una hidrólisis de los precursores, donde las especies hidrolizables son la fuente de nucleación [20].

3. Síntesis Biomimética

Es común que durante la síntesis de óxidos de titanio se adicione otras especies químicas con el propósito de mejorar su desempeño para una aplicación determinada. De esta manera se consigue incrementar la acidez en su superficie, estabilizar una fase determinada, disminuir el tamaño de la banda prohibida, o favorecer la formación de una estructura

Capítulo I

cristalina a menores temperaturas. En los últimos años se ha propuesto introducir biomoléculas orgánicas durante la síntesis del material como directores de estructuras cristalinas, derivado de lo conocido como síntesis biomimética o bioinspirada. Lo anterior parte de lo observado como algunos organismos en la naturaleza sintetizan materiales con estructuras muy definidas para su beneficio. Los ejemplos más conocidos es la elaboración de conchas en muchos organismos marinos, tales como se presenta en las ostras. También se observó que algunas bacterias contribuyen en el depósito de carbonato de calcio en la forma cristalina de calcita sobre la superficie de las rocas o suelos. En el caso de la titania, existen reportes en donde se lleva a cabo la síntesis en presencia de macromoléculas orgánicas y algunos aminoácidos, tales como: lisozima, lisina, catalasa, glicina, entre otras. En este sentido, se propuso estudiar el efecto de algunas moléculas al ser incorporadas al inicio de la síntesis de TiO_2 , tales como: almidón, glucosa, albúmina, y algunas bases nitrogenadas.

3.1 Glucosa

Los carbohidratos o hidratos de carbono son una de las 4 clases principales de biomoléculas junto con las proteínas, ácidos nucleicos y lípidos. Los carbohidratos son aldehídos o cetonas con múltiples grupos hidroxilo. Ellos constituyen la mayor parte de la materia orgánica debido a todas sus funciones. Los carbohidratos sirven como almacén de energía, combustible y metabolitos intermediarios. Los azúcares ribosa y desoxirribosa forman parte del armazón estructural del DNA y RNA. Del mismo modo, los polisacáridos son elementos estructurales de las paredes celulares de bacterias y plantas. De hecho, la celulosa, el constituyente principal de las paredes de las plantas, es uno de los componentes orgánicos más abundantes en la biósfera. Los carbohidratos están enlazados a muchas proteínas y lípidos, donde ejercen funciones clave en las interacciones entre las células y otros elementos.

La glucosa está compuesta de elementos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Es el carbohidrato más abundante en la naturaleza. También se le conoce antiguamente como hidratos de carbono o dextrosa. Los animales obtienen glucosa al comer plantas o al comer alimentos que la contienen. Las plantas obtienen glucosa por el proceso conocido como fotosíntesis.

Capítulo I

La fórmula molecular de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$, su peso molecular es de 180.06 g/mol con una densidad de 1.54 g/cm^3 y un punto de fusión de 419 K (146°C) siendo muy soluble en agua.

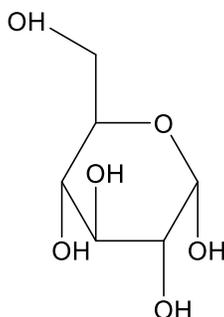


Figura 1.5 Estructura de la Glucosa.

3.2 Almidón

El almidón se encuentra en dos formas, la α -amilosa y la amilopectina. La α -amilosa está constituida por cadenas largas no ramificadas, en las que todas las unidades de D-glucosa se hallan unidas mediante enlaces $\alpha(1 \rightarrow 4)$. Las cadenas son polidispersas y varían en peso molecular desde unos millares hasta 500 000. La amilasa no es soluble en agua, pero forma micelas hidratadas que dan un color azul con el yodo. En las micelas la cadena polisacárida está retorcida, constituyendo un arrollamiento helicoidal. La amilopectina está muy ramificada, la longitud media de las ramificaciones es de 24 a 30 residuos de glucosa, según las especies. Los enlaces glucosídicos del esqueleto son $\alpha(1 \rightarrow 4)$, pero los de los puntos de ramificación son enlaces $\alpha(1 \rightarrow 6)$. La amilopectina produce disoluciones coloidales o micelares que dan una coloración rojo violácea con el yodo. Su peso molecular puede llegar hasta 100 millones.

Los componentes principales del almidón pueden ser hidrolizados enzimáticamente por dos métodos diferentes. La amilosa puede hidrolizarse por la α -amilasa. Esta enzima está presente en el jugo pancreático y en la saliva. La amilosa puede ser hidrolizada por la enzima β -amilasa. La amilopectina es atacada por las α - y β -amilasas [21].

Capítulo I

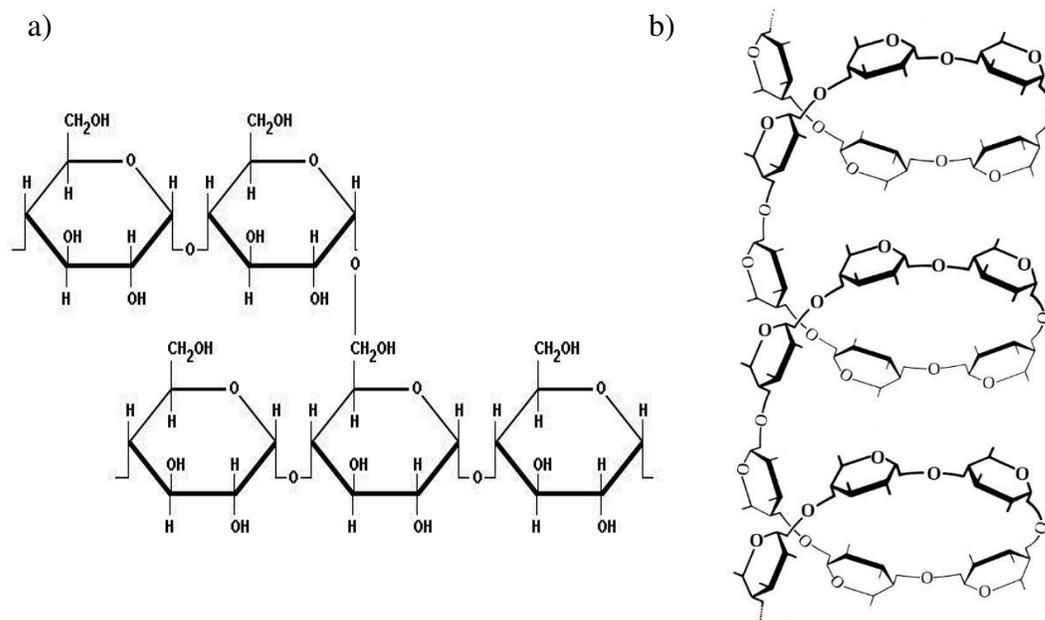


Figura 1.6 a) se muestra el arrollamiento helicoidal de la amilosa, b) muestra el punto de ramificación $\alpha(1\rightarrow6)$ en la amilopectina.

3.3 Albúmina

Las proteínas son las moléculas orgánicas más abundantes en las células, constituyen el 50 por ciento o más de su peso seco. Se encuentran en todas las partes de cada célula, ya que son fundamentales en todos los aspectos de la estructura y función celular. La información genética es expresada en su mayor parte por las proteínas. Están constituidas por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Los pesos moleculares de las proteínas son muy elevados, pero por hidrólisis ácida, las moléculas proteicas dan una serie de compuestos orgánicos sencillos de bajo peso molecular; se les llama α -aminoácidos que difieren entre sí en la estructura de sus grupos R o cadenas laterales. Por lo general solo se encuentran 20 α -aminoácidos. En las moléculas proteicas los sucesivos restos aminoácidos se hallan unidos covalentemente entre sí formando largos polímeros no ramificados. Están unidos en una ordenación de cabeza de cola mediante unas uniones amida sustituidas llamadas enlaces peptídicos.

Las proteínas se dividen en dos clases principales basándose en su composición: proteínas simples y conjugadas. Las proteínas simples son aquellas que por hidrólisis

Capítulo I

producen solamente aminoácidos. Las proteínas conjugadas son aquellas que por hidrólisis producen no solamente aminoácidos, sino también otros componentes orgánicos o inorgánicos.

Cada tipo de molécula proteica posee en su estado nativo una forma tridimensional característica que es conocida como su conformación, las cuales se clasifican en dos: las proteínas fibrosas se hallan constituidas por cadenas polipeptídicas ordenadas de modo paralelo a lo largo de un eje, formando fibras o láminas largas. Son materiales físicamente resistentes, insolubles en el agua o en las disoluciones salinas diluidas, ejemplos de ellos son el colágeno, la α -queratina y la elastina. Las proteínas globulares, por otra parte, están constituidas por cadenas polipeptídicas plegadas estrechamente de modo que adoptan formas esféricas o globulares compactas. La mayoría son solubles en los sistemas acuosos. Ejemplos de estas proteínas son la miosina y el fibrinógeno.

De igual manera, las proteínas tienden a adoptar estructuras, dependiendo de la complejidad y de las características químicas que posean. La estructura primaria se refiere al esqueleto covalente de la cadena polipeptídica, y establece de modo específico la secuencia de sus restos aminoácidos. La estructura secundaria se refiere a la ordenación regular y periódica en el espacio de las cadenas polipeptídicas a lo largo de una dirección. La estructura secundaria se puede encontrar en las proteínas fibrosas, en las que las cadenas polipeptídicas poseen una conformación extendida o arrollada longitudinalmente. La estructura terciaria se refiere al modo como la cadena polipeptídica se curva o se pliega para formar la estructura estrechamente plegada y compacta de las proteínas globulares. La estructura cuaternaria pone de manifiesto cómo se dispone en el espacio las cadenas individuales polipeptídicas de una proteína que posee más de una cadena. La mayor parte de las grandes proteínas, ya sean fibrosas o globulares, contienen dos o más cadenas polipeptídicas, entre las cuales pueden no existir enlaces covalentes [21].

Capítulo I

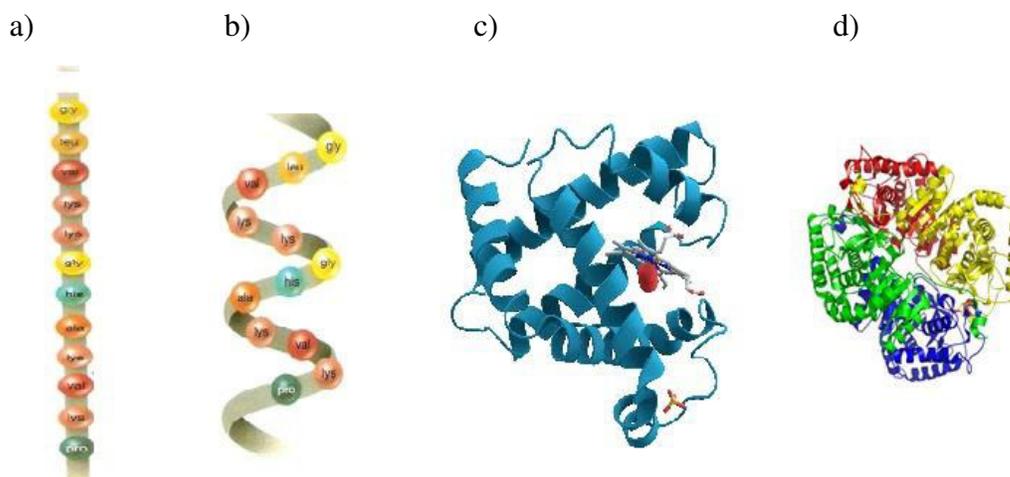


Figura 1.7 Estructuras (a) primaria, (b) secundaria, (c) terciaria y (d) cuaternaria de las proteínas.

La ovoalbúmina se encuentra en el huevo y es la que tiene mayor presencia en los huevos blancos y pertenece a un grupo de proteínas capaces de inhibir proteasas, conocidas como serina proteasa inhibidora o simplemente, serpinas. Tiene una función biológica desconocida, aunque se estima que puede ser utilizada como reserva proteica para la cría del ave.

La ovoalbúmina se compone de una cadena de 385 aminoácidos que le otorgan un peso molecular de 45 KDa, se compone de un puente de desulfuro, el cual interconecta dos partes de la cadena y un sitio de glicosilación. La estructura es de forma globular con un radio aproximado de 3 nm en un medio acuoso y un pH de 4.6 posee su punto isoeléctrico. Cuando se almacena por largos periodos de tiempo, o sufre de calentamiento, se transforma de su forma nativa R a la forma S, que resiste la desnaturalización por calentamiento, urea o guanidina. Su estructura globular puede auto organizarse para formar estructuras mesoscópicas, la cual es determinada por la temperatura, concentración o fuerza iónica [21-22].

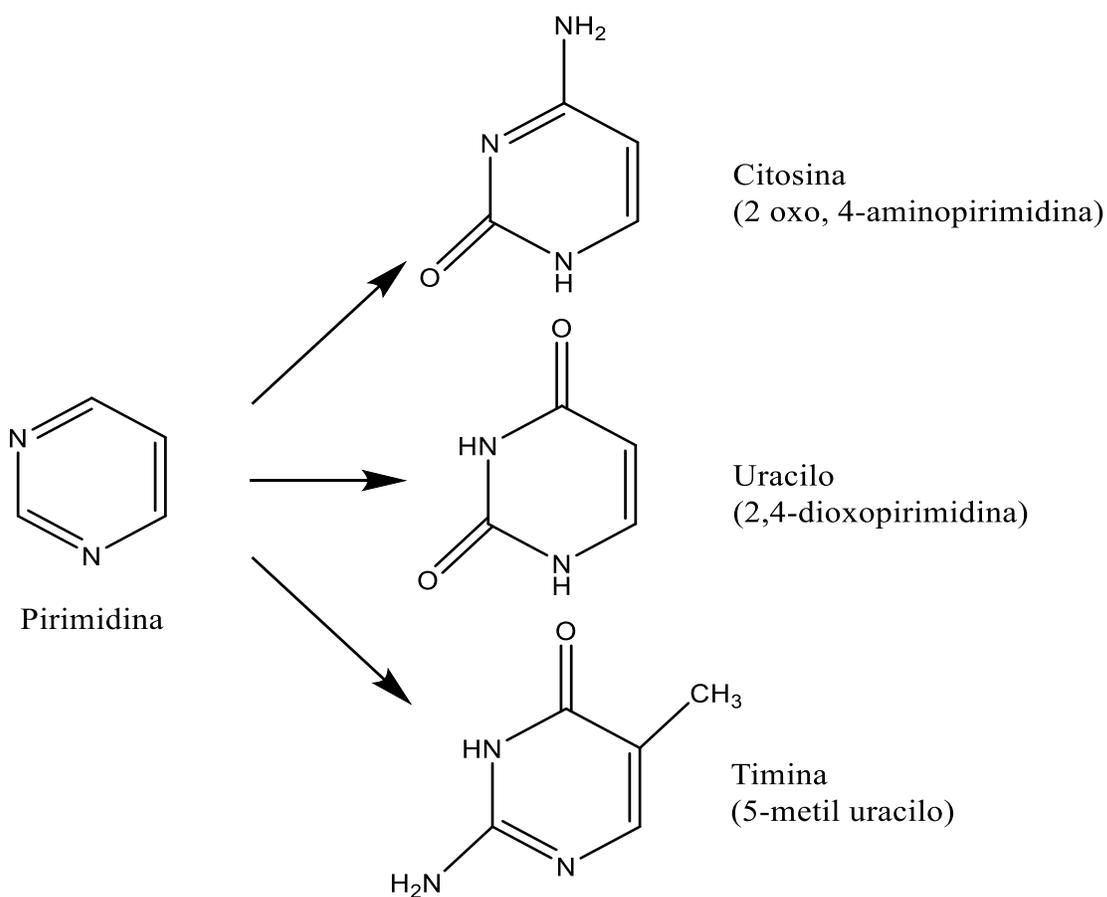
3.4 Adenina

Las bases nitrogenadas de los nucleótidos son moléculas orgánicas (basadas en carbono), compuestas por estructuras anulares que contienen nitrógeno. Dado que algunos de los nitrógenos de la base pueden protonarse (recibir un ion H^+ adicional), las bases

Capítulo I

nitrogenadas disminuyen la concentración de iones hidrógeno en una solución y por lo tanto son bases en el sentido ácido-base. Los ácidos nucleicos tienen diferentes bases nitrogenadas, derivadas químicamente de la purina y la pirimidina. La citosina, el uracilo y la timina son las bases pirimídicas más comunes; la adenina y la guanina son las principales bases púricas. En la Fig. XX se muestra la Estructura de la pirimidina y la purina, así como de las principales bases nitrogenadas derivadas de ellas presentes en los ácidos nucleicos.

Las bases nitrogenadas tienen la propiedad de absorber la luz ultravioleta. Esta propiedad permite identificarlas y cuantificarlas, ya que cada base nitrogenada presenta un espectro de absorción característico con una longitud de onda máxima de aproximadamente 260nm.



Capítulo I

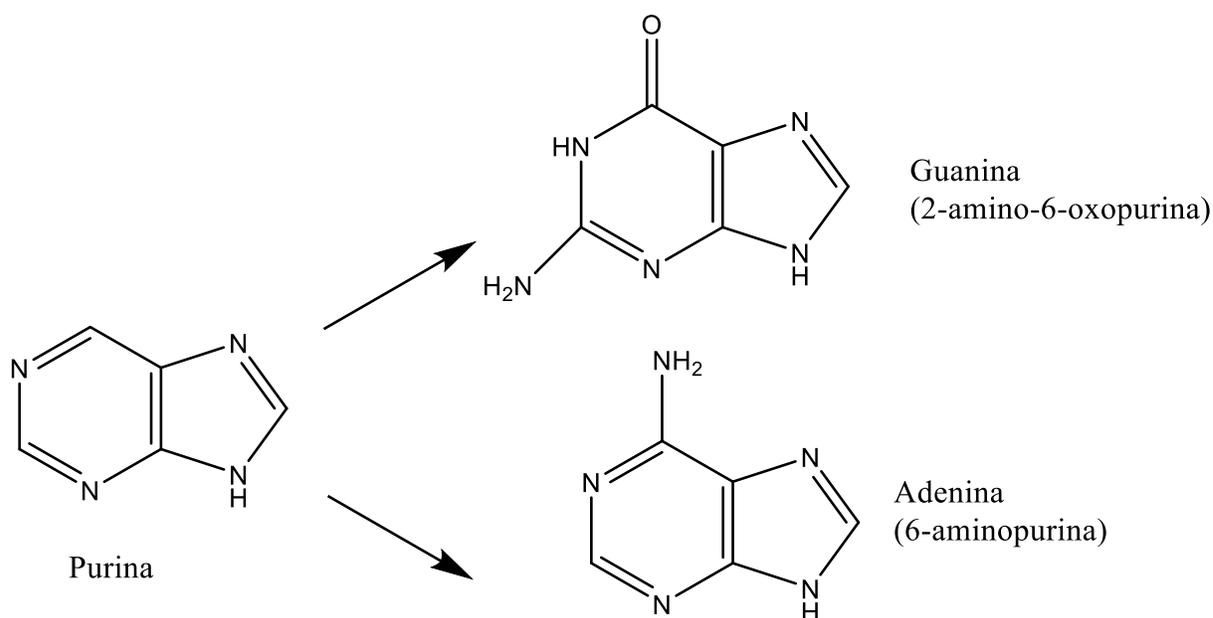


Figura 1.8 Estructura de la pirimidina y la purina, así como de las principales bases nitrogenadas derivadas de ellas presentes en los ácidos nucleicos.

Los grupos funcionales importantes que intervienen en la formación de los enlaces de hidrógeno son los grupos amino de la adenina y la guanina, también los grupos -NH- de anillo en la posición 1 de la adenina y la guanina, del mismo modo los átomos de hidrógeno altamente electronegativos. La cafeína se toma en cuenta por su gran similitud en su estructura y sus propiedades con las bases nitrogenadas.

La adenina participa en la formación de los ácidos nucleicos en forma de base nitrogenada y juega un rol fundamental en el metabolismo. En efecto forma parte de la composición de la adenosina 5'-trifosfato o ATP y ayuda a proporcionar la energía necesaria a éste y a las células. La adenina al igual que la guanina se deriva de la purina, su fórmula molecular es $C_5H_5N_5$ teniendo un peso molecular de 135.127 g/mol y un punto de fusión de 633-638 K.

La adenina, junto con la timina, fue descubierta en 1885 por el bioquímico alemán Albrecht Kossel. En 1959 el bioquímico español Juan Oró pudo sintetizar la adenina a partir del ácido cianhídrico.

Capítulo I

3.5 Guanina

La guanina es una base nitrogenada, la cual se deriva de la purina, su fórmula molecular es $C_5H_5N_5O$ con un peso molecular de 151.1261 g/mol, el punto de fusión es de 363.15 K (360 °C), su densidad es de 2.2 g/cm³, no es soluble en agua. La guanina fue aislada por primera vez en 1844 a partir de los excrementos de aves marinas, conocidos como guano, que se usaban como fuente de fertilizante.

Entre 1882 y 1906, Emil Fischer determinó su estructura y también mostró que el ácido úrico se puede convertir en guanina.

3.6 Cafeína

Debido a que sus estructuras son semejantes a las de las bases nucleotídicas normales, los análogos de las bases pueden incorporarse al DNA. Por ejemplo, la cafeína es un análogo de la base timina. Debido a que puede aparearse con la guanina, la incorporación de cafeína puede producir una mutación por transición.

Su fórmula molecular es $C_8H_{10}N_4O_2$ su densidad es de 1.230 g/cm³ con un peso molecular de 194.19 g/mol y un punto de fusión de 510 K y es soluble en agua.

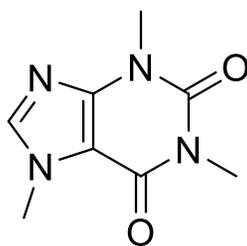


Figura 1.9 Estructura de la Cafeína

Capítulo I

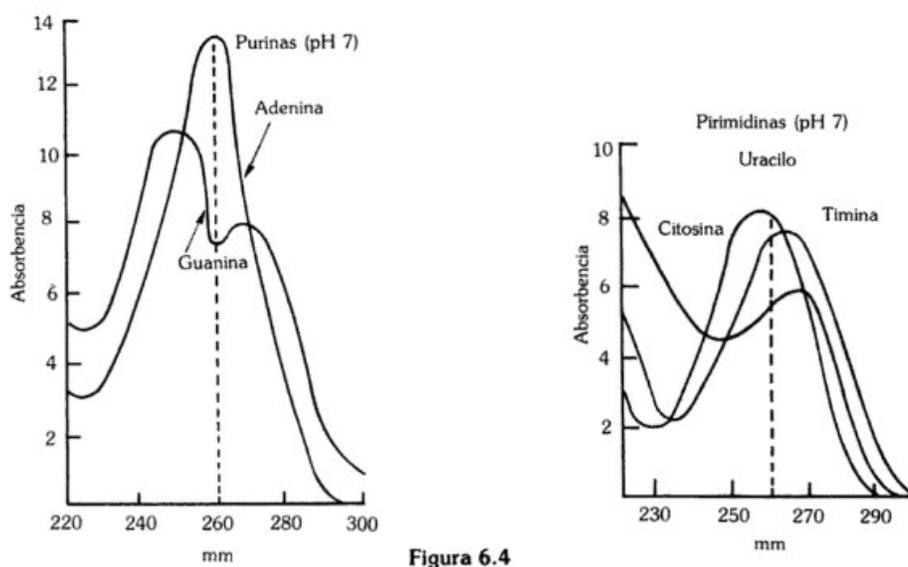


Figura 6.4

Figura 1.10 Espectros UV-Visible del nivel de absorbancia que emiten las bases nitrogenadas [23].

4. Catalizadores Heterogéneos a base de Óxidos Metálicos

Varios óxidos metálicos (tanto libres como soportados) se emplean como catalizadores heterogéneos en las reacciones de esterificación. Usualmente, la reacción se realiza de manera directa (sin uso de solventes) entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un óxido metálico, resultándose en una reacción en equilibrio que puede desplazarse hacia los productos mediante el uso de exceso de reactivo o la eliminación de agua a través de destilación azeotrópica, o la adición de agentes deshidratantes. El uso de estos catalizadores propensa la conversión irreversible de ácidos carboxílicos y alcoholes en sus correspondientes éteres en buenos rendimientos. Ejemplos de óxidos metálicos y mixtos se muestran en la siguiente tabla [24].

Tabla 1.2 Ejemplos de óxidos metálicos utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación [25].

Capítulo I

Material	Proceso Catalítico	Referencia
Alumina (Al_2O_3)	Acetilación de Fenoles, 98% rendimiento	26
Óxido de Niobio (Nb_2O_5)	Trans-esterificación de ácidos grasos	27
Zirconia (ZrO_2)	Esterificaciones diversas	28-29
Óxidos dopados (Mo-ZrO_2)	Esterificaciones diversas	30
Óxidos Mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MeSO}_3\text{H}$)	Esterificación de mono y di ácidos carboxílicos	31
Óxidos Mixtos (MgO-CeO_2)	Tras-Esterificación de etanol y etileno	32
Titania (TiO_2)	Esterificación de anhídrido ftálico y 1-octanol, y ácido sebácico con etanol	33
Óxidos Diversos (ZnO , son y Na_2CO_3)	Trans-esterificación de aceites	34

4.1 Aplicaciones de TiO_2 en Catálisis Heterogénea

Como se comentó en la sesión anterior, el óxido de titanio es un material que actualmente cuenta con un gran número de aplicaciones gracias a sus propiedades ópticas, mecánicas y químicas. Una de sus más grandes aplicaciones dentro de la química es su uso como catalizador o soporte catalítico. Cada fase de la titania trae consigo un cambio en las dimensiones de los cristales y por consecuencia una variación en su área específica, propiedades que son de mucha importancia en el estudio de los catalizadores. Llevar un control de las fases que se forman de la titania es de gran ayuda para el estudio de sus propiedades texturales.

Capítulo I

Las propiedades de la titania para quimisorber algunas sustancias han sido ampliamente estudiadas. Se ha observado, por ejemplo, la presencia de superficies hidroxiladas de la titania al llevar a cabo un proceso de adsorción de moléculas de agua, por lo que se ha propuesto que una molécula de agua reacciona con un puente de oxígeno de la titania para dar lugar a dos grupos hidroxilos (OH). En últimos estudios se reporta la emisión de gas de hidrógeno al adsorber agua sobre la superficie de titania, esta propiedad de reducción es característica de los defectos que producen la presencia de Ti^{3+} . Se ha realizado el estudio de la adsorción de otras moléculas como hidrógeno, oxígeno, dióxido y monóxido de carbono, en donde el proceso se lleva a cabo solamente con la presencia de defectos en la superficie de la titania. Otras moléculas como el amoníaco, óxidos de nitrógeno y de azufre pueden ser adsorbidas sobre la superficie de TiO_2 y una vez ahí descomponerse (reducidas), el inconveniente de alguno de estos procesos, por ejemplo, en el caso de los óxidos de azufre, es que conforme transcurre la reacción, los defectos van siendo cubiertos, ocasionando la desactivación del catalizador.

Tomando en cuenta la acides de los posibles grupos superficiales, se plantea que estos sólidos pueden catalizar reacciones que involucran normalmente el uso de catalizadores ácidos. Por tal motivo, se desea probar dichos materiales en reacciones de esterificación y en la reducción de p-nitro fenol.

4.2. Reacción de Esterificación

Los ésteres son compuestos orgánicos, conformados por un grupo carbonilo ($C=O$), generalmente formado por la reacción de un alcohol y un ácido. En química orgánica, un éster es un compuesto orgánico que reemplaza a un átomo de hidrógeno o a más de uno, en un ácido oxigenado. Un ácido oxigenado es un ácido cuyas moléculas poseen un grupo hidroxilo ($-OH$), desde el cual el hidrógeno (H) puede disociarse como un protón (H^+). La reacción general de una esterificación está representada en la figura 1.11. Los ésteres más comunes son los carboxilados, donde el ácido en cuestión es un ácido carboxílico. Prácticamente todas las grasas y aceites naturales, exceptuando los aceites minerales, además de la mayoría de las ceras son mezclas de ésteres. En la industria, son utilizados como materia prima de colorantes, esencias, perfumes, saborizantes, plastificantes, solventes, agentes

Capítulo I

farmacéuticos y de química fina, entre otros. Ejemplos son: metanoato de metilo (CH_3COOH), compuesto con aroma a ron; octanoato de heptilo [$\text{HCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], compuesto con aroma a frambuesa; salicilato de metilo ($\text{CH}_3\text{COOHPhOH}$), precursor del compuesto analgésico ácido acetilsalicílico; estanoato de iso-pentilo [$\text{CH}_3\text{COO-i-CH}$], producción de lacas; fosfato de tricresilo, como plastificador; etanoato de n-pentilo [$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$], como plaguicida; nitrito de pentilo, medicamento contra el asma bronquial; calmugrato de etilo, medicamento contra la enfermedad de Hansen o lepra; entre otros. [35]

Reacción General



Figura 11 Reacción General de una esterificación.

Mecanismo de Reacción

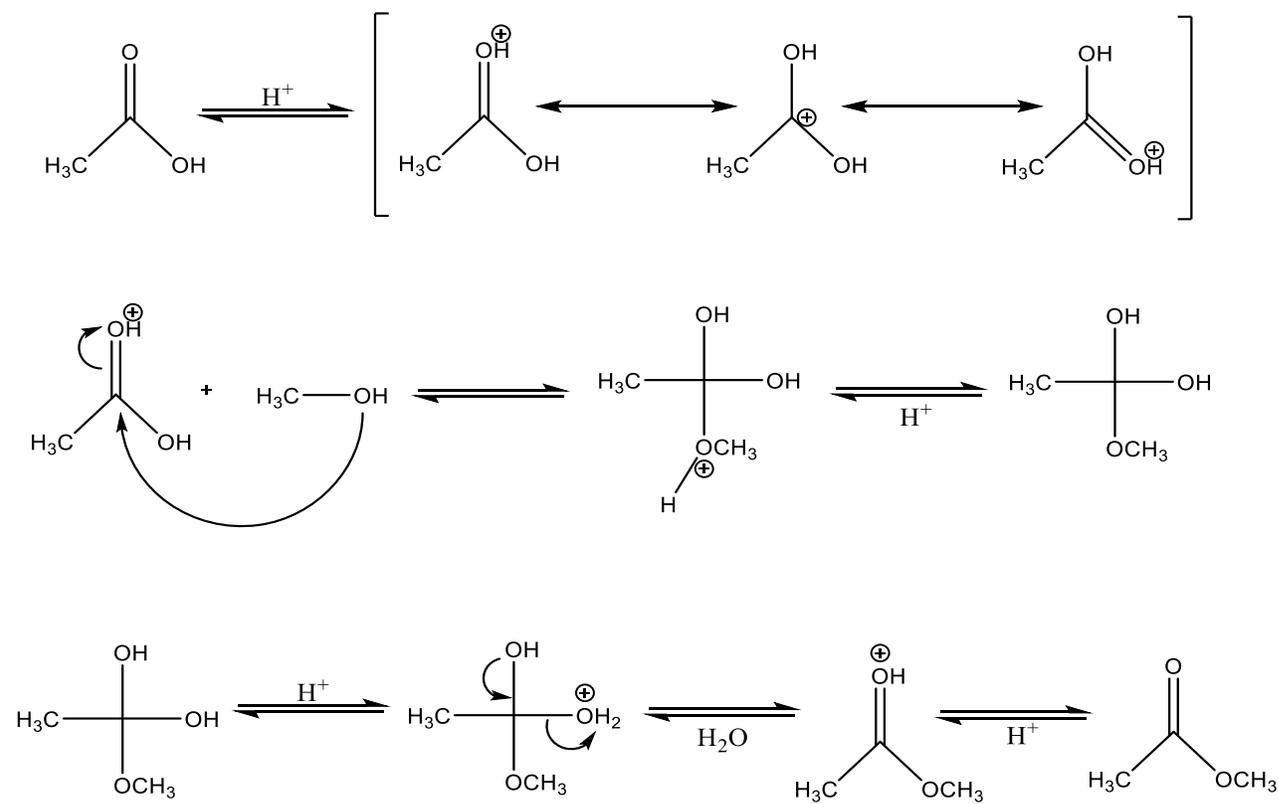


Figura 1.12 Mecanismo de reacción para una esterificación.

Capítulo I

Esta reacción generalmente viene siendo catalizada vía homogénea, generalmente utilizándose ácidos minerales fuertes, concentrados y en pequeñas cantidades, tales como H_2SO_4 , HCl , HI [36], HF , H_3PO_4 , ClSO_2OH [37], ácido p-toluensulfónico [38], ácidos de Lewis solubles en el medio, como AlCl_3 o FeCl_3 [39], BF_3 , ZnCl_2 o SbF_5 [40]. El uso de esta metodología para la obtención de ésteres resulta en la generación de residuos ácidos, la necesidad de neutralizar los productos obtenidos, exponiendo así los grupos sensibles a dicha acción, además que en la mayoría de los casos no es posible obtener nuevamente el catalizador, y por consiguiente no es posible regenerar el mismo para su posterior empleo. [41-42]

Una ruta más atractiva para la formación de ésteres a partir de alcoholes y ácidos carboxílicos, que, como ya se ha explicado, desde los puntos de vista medio ambientales y económicos está representada por el uso de catálisis heterogénea. Esta metodología ofrece la posibilidad de evitar la producción de desechos corrosivos y tóxicos, el fácil manejo del catalizador y la posibilidad de obtener nuevamente dicho sólido del medio de reacción, ofreciéndose la alternativa de reactivarlo [43-44].

4.2.1 Catalizadores heterogéneos utilizados en las reacciones de esterificación

Los catalizadores heterogéneos se han venido utilizando en reacciones de esterificación desde hace 40 años, tratando de sustituir los catalizadores homogéneos, altamente corrosivos y perjudiciales para la ecología del medio ambiente. Los pioneros en este campo fueron las resinas intercambiadoras de cationes [35] Buscando alternativas más económicas se desarrollaron materiales de titanía en este trabajo siendo su uso como catalizadores heterogéneos.

Un catalizador soportado es aquel en el que el catalizador se ve como partículas de un material activo disperso en un material menos activo, denominado soporte. Los soportes más comunes son: sílica gel SiO_2 , MCM-41, SBA-15, Al_2O_3 , arcillas montmorillonita, bentonita, TiO_2 , entre otros. En la figura 13 se indica cómo está representado un catalizador soportado.

Capítulo I

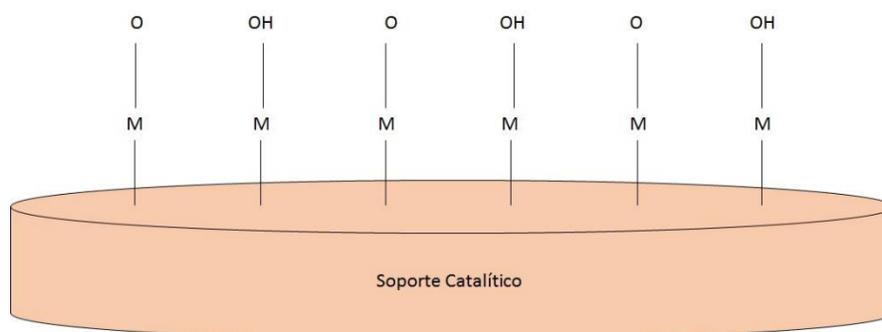


Figura 13 Representación de un catalizador soportado.

Este tipo de catalizadores, como ya anteriormente se ha comentado, son muy utilizados en la catálisis heterogénea en diferentes campos de la síntesis orgánica. La reacción de esterificación no es la excepción. Diferentes tipos de ácidos de Brønsted y de Lewis se depositan sobre una amplia variedad de polímeros y superficies, tanto inorgánicas como orgánicas. Algunos ejemplos de los materiales soportados en la catálisis de esterificación se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1.3 Ejemplos de catalizadores soportados en reacciones de esterificación [35].

Material	Proceso Catalítico	Referencia
SiO₂/H₂SO₄/CHCl₃	Esterificación de diversos ácidos carboxílicos y alcoholes	45
P₂O₅/SiO₂	Esterificación de fenoles y ácidos carboxílicos de cadena corta	46
CeSO₄/SiO₂	Trans-esterificaciones de alcoholes primarios y dioles	47
TaCl/SiO₂	Acetilación de fenol y α -naftol	48
KF/Al₂O₃	Orto-alquilación de fenoles y alcoholes	49

Capítulo I

WO₃/ZrO₂	Acetilación de alcoholes primarios, secundarios y terciarios	50
(NH₄)₂SO₄/TiO₂	Esterificación de ácidos grasos	51
Diversos óxidos/MCM-41	Trans-esterificación de ácidos grasos	52
ZrO₂/SBA-15	Trans-esterificación para síntesis de biodiesel	53

4.3 Reacción de reducción de nitrofenol

La reducción de 4-nitrofenol (4-NP) y otros nitroaromáticos es particularmente crucial, debido a que estos compuestos son de naturaleza antropogénica, tóxica e inhibitoria, varios compuestos nitroaromáticos (2,4-dinitrotolueno, 2,6-dinitrotolueno, nitrobenzeno, 2,4-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 4,6-dinitro-*o*-cresol, 4-nitrofenol) están incluidos como agentes contaminantes prioritarios, según la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos. El producto de reducción 4-NP, 4-aminofenol (4-AP), encuentra aplicaciones como revelador fotográfico de películas en blanco y negro, inhibidor de corrosión, agente secante, precursor para la fabricación de fármacos analgésicos y antipiréticos y en particular es un importante Intermedio en la síntesis de paracetamol [54-55]. Además, la importancia de su obtención a partir de nitrofenol radica en que este se considera como un contaminante presente en aguas residuales industriales, especialmente provenientes de la agricultura, pudiéndose utilizar en procesos de síntesis, solo si se realizan procesos de purificación.

La forma común y más eficiente para la reducción de 4-NP es introducir NaBH₄ como un reductor y un catalizador metálico tal como AuNPs [56], AgNPs [57], PdNPs [58], PtNPs [59] y NiNPs [60].

Capítulo I

Este modelo de reducción se ha utilizado para estudiar la eficiencia catalítica de nanoestructuras metálicas de diferente forma, tamaño y composición [61-62].

Reacción general

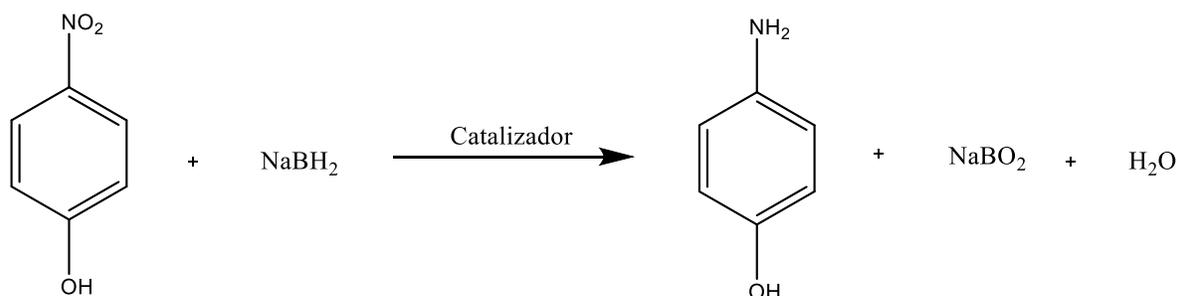


Figura 1.14 Reacción General de una reducción de 4-NP a 4-AP

Agregando partículas de oro a nuestro catalizador facilita la transferencia de electrones del BH_4^- al 4-NP, como se muestra en el esquema reportado por *Tao Ma en su artículo A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars*.

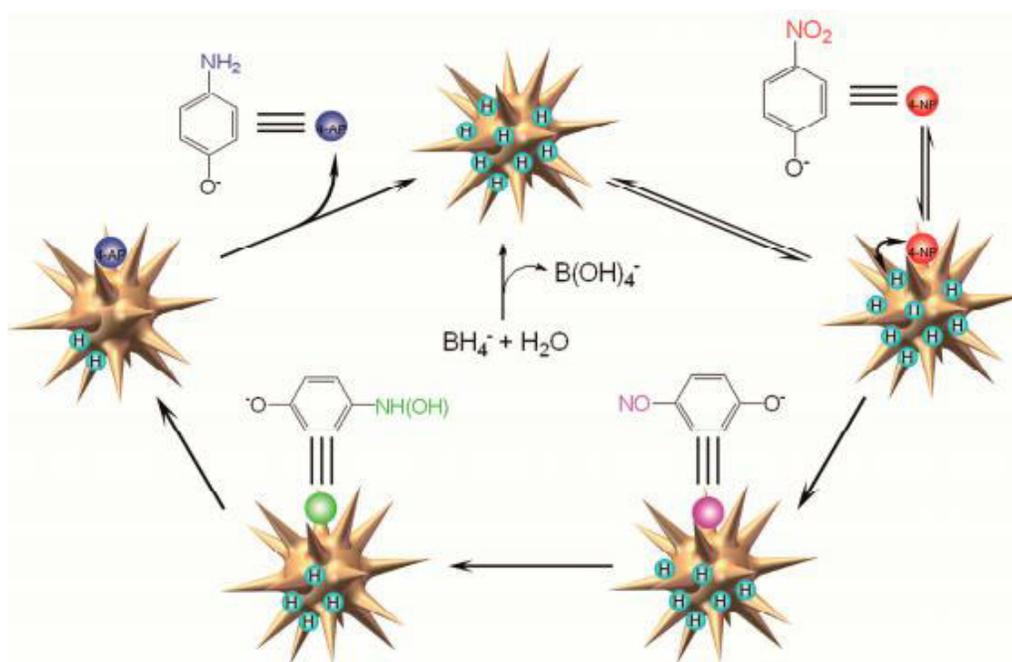


Figura 1.15 Esquema propuesto por Tao Ma donde se muestra la función del catalizador con nanopartículas de oro en la reducción del 4-NP [62].

Capítulo I

5. Métodos de Caracterización de Materiales

En la actualidad existe una gran diversidad de técnicas para la caracterización de materiales, con la finalidad de conocer con gran detalle su estructura, así como las propiedades químicas superficiales. En este trabajo se describirán brevemente los fundamentos de las técnicas usadas en la caracterización de los materiales de titania aquí sintetizados.

5.1 Espectroscopia Infrarrojo

El análisis por medio de espectrofotómetros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se llevan a cabo por la incidencia de luz con una longitud de onda cercana a $0.7 \mu\text{m}$ hasta los $1000 \mu\text{m}$, que corresponde a la fracción infrarroja del espectro electromagnético de la luz, sobre diversas moléculas. Existen principalmente tres regiones infrarrojas; el infrarrojo lejano que corresponde a $50 \mu\text{m}$ a $1000 \mu\text{m}$, el infrarrojo medio, en el cual se realizan principalmente los análisis FTIR, tiene un rango de $2.5 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$ y por último el infrarrojo cercano, que posee un rango de $0.8 \mu\text{m}$ a $2.5 \mu\text{m}$.

La luz correspondiente a la longitud de onda infrarroja incide sobre las moléculas, excitando los enlaces interatómicos, provocando de acuerdo a la fuerza del enlace un cierto tipo de vibración que lleva asociado un movimiento característico de los átomos, los principales son: las deformaciones de enlace, ángulos de valencia, ángulos diedros, deformaciones fuera del plano, etc. [63].

5.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o sustancia, permitiendo así su identificación. La espectroscopia Raman se ha convertido en una técnica fundamental de la espectroscopia molecular. Junto a la técnica de FTIR (espectroscopia infrarroja), es utilizada para obtener información acerca de la estructura y propiedades de las moléculas a partir de sus transiciones vibracionales.

Capítulo I

En contraste, la dispersión Raman es un proceso que involucra dos fotones. El fotón incidente interactúa con la molécula y luego se emite un fotón de frecuencia diferente. En este caso la propiedad molecular afectada es el cambio en la “polarizabilidad” de la molécula asociada a un modo vibracional.

5.3 Difracción de rayos X

El estudio de difracción de rayos X revela el verdadero estado de combinación química de una sustancia sin embargo no en término de sus elementos químicos constituyentes. En una muestra sólida si consideramos que los átomos se encuentran ordenados en planos, estos pueden reflejar parcialmente el frente de una onda de un rayo X que llegue al cristal.

Los rayos X son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda es aproximadamente 1Å. Dicha longitud es del mismo orden de las dimensiones de los cristales, y por lo tanto son muy útiles en el análisis de estructuras cristalinas. Si un rayo incide sobre un plano, este se refleja y difracta dependiendo del ángulo del rayo de incidencia, y si existe una serie de planos de la misma dirección, todos los rayos reflejarán en el mismo ángulo, por lo que se encontrarán en fase [64].

La ley de Bragg expresa la relación que existe entre el ángulo de incidencia y la longitud de onda por lo que los difractogramas se obtienen graficando 2θ contra la intensidad, la longitud de onda dependerá del equipo que se ocupe para el análisis. Así una sustancia siempre y cuando sea cristalina produce un patrón de difracción característico y forma una especie de huella digital la cual puede ser identificada [65]. La ley de Bragg se representa de la siguiente forma:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

5.4 Ultravioleta

Capítulo I

La espectrofotometría UV-Visible es una de las técnicas más utilizadas en el análisis de químicos como por ejemplo en la industria alimenticia o farmacéutica. Implica la cantidad de radiación ultravioleta o visible absorbida por una sustancia en solución. La técnica espectrofotométrica es simple, rápida, moderadamente específica y aplicable a pequeñas cantidades de compuestos. La ley fundamental que rige el análisis cuantitativo espectrofotométrico es la Ley Beer.

La ley de Beer: Indica que la intensidad de un haz de radiación monocromática paralela disminuye exponencialmente con el número de moléculas absorbentes. En otras palabras, la absorbancia es proporcional a la concentración.

La ley de Lambert: Indica que la intensidad de un haz de radiación monocromática paralela disminuye exponencialmente a medida que pasa por un medio de espesor homogéneo. La combinación de estas dos leyes produce la ley de Beer-Lambert [66]

Ley de Beer-Lambert: Cuando el haz de luz pasa a través de una celda transparente que contiene una solución de una sustancia absorbente, puede producirse una reducción de la intensidad de la luz. Matemáticamente, la ley Beer-Lambert se expresa como:

$$A = a b c$$

Donde, A = absorbancia o densidad óptica

a = coeficiente de absorción o extinción

b = longitud de la trayectoria de la radiación a través de la muestra (cm)

c = concentración de soluto en solución.

Tanto b como a son constantes, por lo que a es directamente proporcional a la concentración c

Cuando c está en gm / 100 ml, entonces la constante se denomina A (1%, 1cm)

$$A = A \frac{1\%}{1cm} bc$$

5.5 Análisis Textural.

Capítulo I

5.5.1 Método de Absorción-Desorción de Nitrógeno a 77°K

Las propiedades texturales de los sólidos, tales como la superficie específica y la distribución de volumen de poro, son importantes, porque las reacciones catalíticas tienen lugar en la superficie del catalizador, por lo tanto, la superficie específica será uno de los factores determinantes en su actividad.

El método empleado para la caracterización de las modificaciones texturales, es la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de condensación (-196°C) para la cual se emplea un equipo automático micromeritics ASAP 2010 y el método BET:

Para determinar el área específica se utiliza la teoría BET (Branauer, Emmett y Teller) que se fundamentan en dos hipótesis principales:

- a) La superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa.
- b) Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas.

Esta hipótesis limita el intervalo de presiones relativas (P/P_0) al comprendido entre 0.05 y 0.33.

El impacto del método B.E.T. para la determinación de superficies específicas ha sido inmenso en el campo de la Catálisis Heterogenea donde ha venido aplicándose con casi exclusividad para expresar la actividad específica de los catalizadores desde su introducción en 1938. Sin embargo, existe una limitación del método en estructuras microporosas, por lo que se ha sugerido que la capacidad de adsorción de estos sólidos microporosos debería expresarse bien como un volumen o como el "área equivalente a la monocapa" ya que el análisis B.E.T. no toma en consideración la posibilidad de llenado de los microporos. Este tiene lugar como proceso primario, conjuntamente con la adsorción en la región de la submonocapa en el rango de presión de $p/p_0 < 0.1$, lo que puede distorsionar el significado de la monocapa BET, especialmente cuando se emplea para expresar la actividad específica de un catalizador.

Capítulo I

La falta de consenso, alcanza actualmente a los propios criterios de la clasificación de los poros. Mientras que la IUPAC recomienda la clasificación en microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) y macroporos ($d > 50$ nm), Dubinin considera que los microporos se extienden hasta diámetros de ~ 3 nm, si bien en trabajos posteriores distinguen entre microporos ($d < 1.2$ nm) y supermicroporos ($1.2 < d < 3.0$ nm). Otros trabajos parecen apuntar a que el límite de los denominados microporos debería establecerse en unos 1.6 nm de diámetro, valor por debajo del cual la ecuación de Kelvin que describe la condensación capilar parece dejar de tener validez para explicar los fenómenos observados.

En los últimos años un cierto número de trabajos han sido publicados tratando de establecer relaciones entre superficies calculadas por el método B.E.T. y las obtenidas por otros métodos. Algunos de estos trabajos han intentado contrastar el método BET con el análisis de porosidad de Kelvin -mesoporosidad- o bien relacionar aquel con los métodos empíricos de la representación t ó α , desarrolladas por de Boer y Sing respectivamente, si bien no han faltado trabajos poniendo a prueba la validez y limitaciones de esto últimos. Aunque menos utilizados en el campo de la catálisis el método de *Dubinin-Radushkevich* ha sido asimismo ampliamente aplicado para la determinación de volúmenes de microporos en absorbentes y zeolitas por lo que parece útil contrastar sus resultados con los de los métodos antes citados y establecer sus posibles equivalencias.

La medida de la adsorción de gases es utilizada para la determinación del área específica y la distribución de tamaños de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como industriales, catalizadores, pigmentos y materiales cerámicos y de construcción. La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y el comportamiento de las superficies sólidas.

Aunque el papel de la adsorción de gases en la caracterización de superficies sólidas está firmemente establecido, existe aún una falta de acuerdos generales acerca de la evaluación, presentación e interpretación de los datos de adsorción. Se comenzará con las definiciones concernientes:

Capítulo I

ADSORCIÓN: (en este contexto, adsorción positiva en la interface gas/sólido) es el enriquecimiento de uno o más componentes en la capa interfacial. La fisisorción (que debe distinguirse de la quimisorción), es un fenómeno general, que ocurre siempre que un gas adsorbible (el adsorbible) se pone en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente). Las fuerzas intermoleculares implicadas son de la misma naturaleza que las responsables de la imperfección de las fases reales y de la condensación de los vapores. Además de las fuerzas de dispersión atractivas y de las fuerzas de repulsión de corto alcance, se presentan con frecuencias interacciones moleculares específicas (p ej. polarización, campo-dipolo, gradiente de campo-cuadrupolo), como resultado de las propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente y del adsorbible.

Es conveniente considerar dividida la capa interfacial de dos regiones: la capa superficial del adsorbente (simplemente llamada con frecuencia, superficie adsorbente), y el espacio de adsorción, en el que puede producirse el enriquecimiento del adsorbible. El material en el estado adsorbido se conoce como adsorbato, que debe distinguirse del adsorbible, es decir la sustancia en la fase fluida de ser adsorbida.

Cuando las moléculas del adsorbible atraviesan la capa superficial y penetran en el seno del sólido, se utiliza el término absorción a veces, es difícil, imposible e irrelevante distinguir entre adsorción y absorción, entonces es conveniente usar el término más amplio "Sorción" que abarca ambos fenómenos, y los términos derivados sorbente, sorbato y sorbible.

El término adsorción puede también utilizarse para denominar el proceso en el que las moléculas de adsorbible se transfieran a la capa interfacial y se acumulen en ella. La palabra desorción denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye. Adsorción y desorción se usa frecuentemente a modo de adjetivos para indicar la Dirección desde la que se ha alcanzado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente, p ej. curva (o punto) desorción y curva (o punto) de desorción. Se produce la histéresis de adsorción cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

La relación a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción.

Capítulo I

Muchos adsorbentes de área específica alta son porosos, con tales materiales suele ser útil distinguir entre superficie externa e interna. Se considera generalmente la superficie externa como la envolvente de las partículas discretas o aglomeradas, pero es difícil definir las con precisión porque las superficies sólidas raramente son lisas a escala atómica. Se ha sugerido la convención de considerar que la superficie externa incluya todas las prominencias, así como la superficie de las grietas más anchas que profundas, entonces, la superficie interna comprenderá las paredes de todas las grietas, poros y cavidades más profundas que anchas, accesibles al adsorbible. En la práctica es probable que la distinción dependa de los métodos de estimación y de la naturaleza de la distribución del tamaño de poro. Dado que la accesibilidad de los poros puede depender del tamaño y de la forma de las moléculas gaseosas, el área de la superficie interna, y el volumen limitado por la misma, cuando se determinan por adsorción de gases, pueden depender de las dimensiones de las moléculas de adsorbible (efecto de tamiz molecular). La rugosidad de una superficie sólida puede caracterizarse mediante un factor de rugosidad al saber: la relación entre la superficie externa y la superficie geométrica escogida.

La distribución de volumen de poro es fundamental en la caracterización textural de los sólidos. La existencia de porosidad en los catalizadores contribuye a aumentar la superficie específica de estos, por lo que, en general, es un fenómeno deseado en catálisis heterogénea, siempre que el radio del poro permita el paso de las moléculas de reactantes a los centros activos situados en el interior del material.

A partir de la ecuación del método clásico BJH se estima la distribución del tamaño de poro. El volumen de microporo se evalúa por el método de Dubinin, por extrapolación de la ecuación: $\log V = \log V_0 + k(\log P/P_0)^2$ a la presión cero.

6. Hipótesis General

Si la presencia de una molécula orgánica interviene en algunas de las etapas de reacción durante la síntesis de óxidos de titanio, de tal manera que tanto su estructura cristalina como la morfología de las partículas se ve alterada, por lo tanto, es probable que la química de su

Capítulo I

superficie también sea modificada, lo que lleva cambios en su capacidad de adsorción, así como de su actividad como catalizador.

6.1 OBJETIVOS

6.1.1 Objetivo General

Estudiar los cambios en los procesos de cristalización, así como de las propiedades químicas superficiales obtenidas durante la síntesis de óxidos de titanio cuando se usan determinadas moléculas orgánicas y bases púricas como directores.

6.1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar óxidos de titanio en presencia de moléculas orgánicas y bases púricas.

Determinar la capacidad catalítica de los óxidos de titanio en reacciones de esterificación y reducción de nitrofenol.

Capítulo I

Bibliografía

1. T. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Takasu; *J. Phys. Chem. B*; 104 (2000) 1916.
2. J.K. Burdett; *Inorg. Chem.*; 24 (1985) 2244.
3. V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger; *Solid State Commun.*; 24 (1977) 623.
4. H. Hamdan Al-Eqaby, Fabrication of TiO₂ Nanotubes Using Electrochemical Anodization, Republic of Iraq, University of Baghdad, Tesis, 2012
5. José Escobar Aguilar, Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a base de Ni soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel, Unidad Autónoma Metropolitana, Tesis de Doctorado, marzo 2001.
6. Doeuff S. et al. 1987, Rodríguez J. E. et al. 2004.
7. A.M. Guzmán, ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DEL TITANIO EN PRESENCIA DE ACETILACETONA, REV. ACAD. COLOMB. CIENC.: VOLUMEN XXXI, NÚMERO 121-DICIEMBRE DE 2007.
8. John D. Wright, Nico A. J. M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and applications, Advances Chemistry texts, pag. 4-6.
9. Ana Isabel Ortega Clemente, Elaboración de Anticorrosivos por Precipitación Química Controlada para Aplicaciones Biomédicas sobre el Acero Inoxidable AISI 316 L, Instituto Politécnico Nacional, Tesis de Maestría, enero 2013.
10. Johana Paulina Valencia Barrón, Síntesis de Caracterización de Cristales de Oxiclورو de Bismuto por Métodos Hidrotermal y Solvotermal en Presencia de Diferentes Agentes Estabilizantes, Universidad Iberoamericana, tesis de maestría, 2013.
11. K. Byrappa and M. Yoshimura: Handbook of Hydrothermal Technology (Noyes Publications/William Andrew Publishing LLC, U.S.A. 2001)
12. R. Roy: *J. Solid State Chem.* Vol. 111 (1994), p. 11.
13. S. Sômiya: Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering. An Overview of Research in Japan (Elsevier Science Publishers Ltd., U.K. 1989).; M. Yoshimura, W. L. Suchanek, and K. Byrappa: *MRS Bull.* Vol. 25 (2000), p. 17.
14. B. Gersten, M. Lencka and R. E. Riman: *Chem. Mater.* Vol. 14 (2002), p. 1950.

Capítulo I

15. Hydrothermal synthesis of sodium bismuth titanate and titanate nanofibers, Animesh Kundu, Materials Science and Engineering.
16. Attfield, M. "Microporous materials". En: Science Progress. No. 85. 2002. pp. 319-345.
17. Ma, Y. et al. "A review of zeolites-like porous materials". En: Microporous and mesoporous materials. N.º 37. 2000. pp. 243-252.
18. Cheetham, A.; Férey, G. and Loiseau, T. "Openframework inorganic materials". En: Angew. Chem. Int. Ed. N.º 38. 1999. pp. 3268-3292.
19. Luz Amparo Palacios Santos, Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia, Revista Facultad de Ingeniería N.º 32. pp. 51-61. Diciembre, 2004.
20. Eva Chinarro Martín, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS Y/O METÁLICOS Y DESARROLLO DE ENSAMBLAJES DE ELECTRODO-MEMBRANA, PARA APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS Y ELECTROCATALÍTICAS, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
21. Bioquímica, segunda edición, Lehninger, ediciones omega, ISBN 84-282-0211-7.
22. Adán Quiroga A, Síntesis de materiales híbridos de alúmina para su aplicación en los procesos de coagulación en el tratamiento de aguas, Tesis de maestría, Universidad de Guanajuato, México, 2016.
23. Dra. Carmen Gómez Eichelman, LIMUSA, noriega editores, Bioquímica, 2004, ISBN 968-18-2660-4, 152-155.
24. G. Sartori, R. Ballini, F. Bigi, G. Bosica, R. Maggi, P. Righi. Chem. Rev. 2004, 104, 199-250.
25. P. Rangel, Estudio de arcillas tipo montmorillonita para su uso como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación, Tesis (Maestría) 2013, 12-13.
26. S. Paul, P. Nanda, R. Gupta, A. Luopy. Tetrahedron Lett. 2002, 43, 4261-4265.
27. K. Srilatha, N. Lingaiah, P. S. Prasad, B. L. A. Devi, R. B. N. Prasad, S. Venkateswar. Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 10816-10819.
28. B. Manohar, V. R. Reddy, B. M. Reddy. Syn. Comm. 1998, 28, 3183-3187.

Capítulo I

29. B. R. Madje, P. T. Patil, S. S. Shindalkar, S. B. Benjamin, M. S. Shingare, M. K. Dongare. *Catal. Com.* 2004, 5, 353-357.
30. B. Manohar, V. R. Reddy, B. M. Reddy. *Syn. Comm.* 1998, 28, 3183-3187.
31. H. Sharghi, M. H. Sarvari. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 4096-4099.
32. H. Abimayu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. S. Yoo. *Catal. Lett.* 2007, 118, 30-35.
33. M. K. Moghaddam, M. R. Gholami. *Mater. Lett.* 2006, 60, 715-719.
34. C. Mazzocchia, G. Modica, A. Kaddouri, R. Nannininni. *Comptes Rendus Chimie.* 2004, 7, 601-605.
35. P. Rangel, Estudio de arcillas tipo montmorillonita para su uso como catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación, Tesis (Maestría) 2013, 8-9.
36. Y. Lui, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr. *J. Catal.* 2006, 242, 278-286
37. S. K. Bhorodway, D. K. Dutta. *Appl. Catal. A.* 2010, 378, 221-226
38. M. L. Kantam, V. Bhaskar, B. M. Choudary. *Catal. Lett.* 2002, 78, 185-188
39. G. D. Yadav, G. George. *J. Mol. Catal. A.* 2008, 292, 54-61
40. B. M. Reddy, P. V. Sreekanth, P. Lakshmanan. *J. Mol. Catal. A.* 2005, 237, 93-100
41. G. D. Yadav, R. D. Bhagat. *Org. Proc. Res. Dev.* 2004, 8, 879-882
42. V. T. Joseph, S. Sahoo, S. B. Halligudi. *J. Mol. Catal. A.* 2005, 234, 107-110
43. K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 6006-6015
44. M. R. Altiokka, A. Citak. *Appl. Catal. A.* 2003, 239, 141-148
45. M. G. Nascimento, S. P. Zanotto, M. Scremin, M. C. Rezende. *Synth. Com.* 1996, 26, 2715-2721.
46. H. Eshghi. *Synth. Comm.* 2001, 31, 771-779.
47. T. Nishiguchi, H.J. Taya. *J. Chem. Soc. Perkin Transactions 1.* 1990, 1, 172-173.
48. S. Chandrasekhar, T. Ramachander, M. Takhi. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 3263-3266.
49. V. K. Yadav, K. G. Babu, M. Mittal. *Tetrahedron* 2001, 57, 7047-7051.
50. B. M. Reddy, P. M. Sreekanth. *Synth. Comm.* 2002, 32, 2825-2822.
51. J.L. Roperro-Vega, A. Aldana-Pérez, R. Gómez, M. E. Niño-Gómez. *Appl. Catal. A.* 2010, 379, 24-29.
52. J. K. Satyarthi, D. Srivinas, P. Ratnasamy. *Energy Fuels.* 2010, 24, 2154-2161.

Capítulo I

53. X. R. Chen, Y. H. Ju, C. W. Mou. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 18731-18737.
54. Y.-T. Woo, D.Y. Lai, *Aromatic Amino and Nitro-Amino Compounds and Their Halogenated Derivatives*. *Patty's Toxicology*, Wiley, New York, 2001, pp. 1–96.
55. S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, T. Pal, J. *Phys. Chem. C* 111 (2007) 4596.
56. Y.C. Chang, D.H. Chen, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 664.
57. P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, Y. Liu, *Nanoscale* 3 (2011) 3357.
58. Q. Wang, W. Jin, B. Liu, A. Dong, X. Gong, C. Li, P. Jing, Y. Li, G. Xu, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12732.
59. S.K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, *Appl. Catal. A* 268 (2004) 61.
60. Y. Wu, M. Wen, Q. Wu, H. Fang, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6307.
61. Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 287, 114–136.
62. Tao Ma, Wenshuo Yang, Simin Liu, Haijun Zhang and Feng Liang *, A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars, *Catalysts* 2017, 7, 38, 2017.
63. A. Quiroga; (2014); Estudio de la influencia de los sitios ácidos de las arcillas en la estabilización del ADN. Tesis (Licenciatura). Guanajuato; México. Universidad de Guanajuato.
64. Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular, Universidad de Guanajuato, México.
65. P. Rangel; (septiembre de 2010); Estudio de las interacciones presentes durante la fijación de Montmorillonita y otros materiales con estructura laminar, Tesis (licenciatura en química). Guanajuato; México. Universidad de Guanajuato.
66. G. Rangel Porras; (2004); Síntesis y caracterización de materiales soportados en indio. Tesis (doctorado). Guanajuato; México. Universidad de Guanajuato.
67. S. Behera; (2012) UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation; *Analytical & Bioanalytical Techniques*; West Bengal; India.

Capítulo II

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1 Síntesis de óxidos de titanio

La síntesis de los óxidos de titanio se utiliza en la industria química, en esta investigación se utilizará para la catálisis de reacciones orgánicas por dos métodos de síntesis, las cuales son precipitación y sol-gel.

1.1.1 Síntesis de óxidos de titanio por el método de precipitación

- Preparar 500 mL de HCl 1N, en un vaso añadir 40.32 mL de HCl 12,4M y llenar con agua sin pasarse de 500mL, cambiar a un matraz aforado y aforar gota a gota hasta llegar a los 500mL.
- En 3 vasos de precipitado, agregar 50 mL de HCl a cada uno y agregar la molécula orgánica de acuerdo a la siguiente tabla.
- Mantener en agitación las 3 soluciones con la molécula orgánica por 15 minutos.
- Preparar en 150mL de HCl 1N una solución de $TiCl_4$ 0.5M, se agregarán 8.23 mL de $TiCl_4$ con una jeringa gota a gota. Agitar por 15 minutos.
- Adicionar a cada vaso con distinta molécula orgánica, 50mL de $TiCl_4$ en HCl y agitar por 15 minutos.
- Preparar una solución de 100mL de NaOH 2M pesando 8.247g de NaOH y disolverlo en agua para aforar a 100mL.
- Con la solución de NaOH, agregar gota a gota a la solución que contiene el $TiCl_4$ para elevar el pH y que precipite en forma de óxido de titanio.
- Llevar el pH a 5.
- Se deja envejecer por 24 horas.
- Se centrifuga y se hacen tres lavados con agua desionizada.
- Se deja secar el sólido en la estufa por 24 horas para su posterior molienda.

Capítulo II

Tabla 2.1 Cantidades adicionadas en la síntesis de los óxidos de titanio.

Molécula orgánica	moles	mL de HCl
Glucosa	1.94×10^{-4}	25
Almidón	0.061	25
Albumina	9.86×10^{-7}	25
Guanina	1.985×10^{-5}	25
Adenina	0.0074	25
Cafeína	0.0056	25

1.2 Impregnación de óxidos de titanio con cobre

- Preparar una solución de 100 mL DE $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 0.01M
- La solución se deja envejecer por 24 horas
- Poner la solución de cobre en un vaso de precipitados con los materiales modificados de TiO_2 .
- Medir el potencial de hidrógeno de las soluciones.
- Preparar una solución de NaOH 0.01M.
- Precipitar el cobre con NaOH 0.01M
- Medir el potencial de hidrógeno obtenido.
- Dejar evaporar en la estufa a 60°C por 24 horas.

1.3 Impregnación de óxidos de titanio con oro

- Preparar una solución de 50 mL de HAuCl_4 a 0.06mM.
- Poner los materiales de TiO_2 a sónico durante 1 hora.
- En vasos de precipitados agregar los materiales junto con 12.5 ml de la sal de oro.
- Poner en agitación constante a 70°C hasta evaporar.

1.4 Modelos de reacciones de catálisis

Capítulo II

1.4.1 Reacción de esterificación.

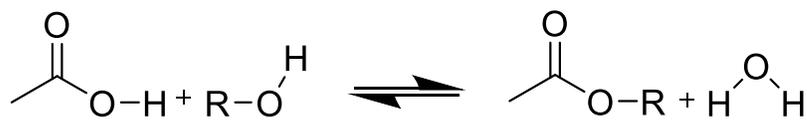


Figura 2.1 Reacción General de una Esterificación

Curva de calibración de KOH/EtOH contra CH₃COOH.

- Se disolvieron 1.4025g de KOH y se aforó a 250 mL con EtOH.
- Se realizaron 6 muestras variando la cantidad de alcohol amílico y ácido acético para su titulación con KOH/EtOH.
- Se graficó la concentración de KOH/EtOH contra CH₃COOH.

Tabla 2.2 Datos obtenidos para la curva de calibración entre el KOH/EtOH contra CH₃COOH.

Muestra	Volumen Alcohol (mL)	de amílico	Volumen de ácido acético (mL)	Volumen gastado de KOH/EtOH (mL)
1	10		1.0	1.2
2	9		0.9	1.0
3	8		0.8	0.9
4	7		0.7	0.8
5	6		0.6	0.6
6	5		0.5	0.5

Capítulo II

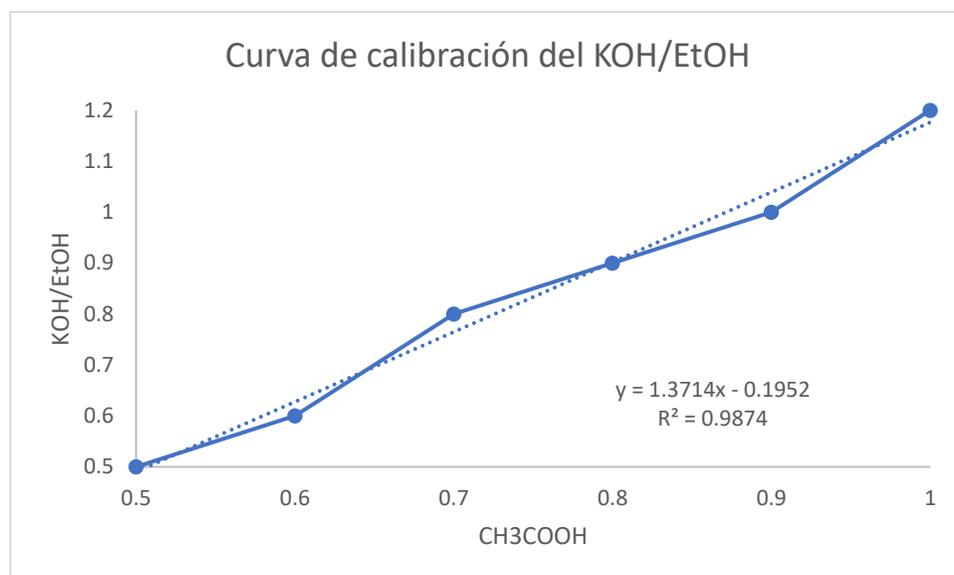


Figura 2.2 Curva de Calibración del KOH/EtOH contra CH₃COOH

La curva indica que el método utilizado para la conversión de alcohol amílico a acetato de amilo es correcto.

1.4.1.1 Metodología para la reacción de esterificación.

- Agregar en un matraz balón perfectamente seco 10 mL de alcohol amílico.
- Calentar hasta 90°C sin llegar al punto de ebullición.
- Agregar 1 mL de ácido acético.
- Agregar 0.1g de óxido de titanio como catalizador y empezar a contar 4 horas de reacción.
- Seguir la reacción cada hora por titulación con KOH/EtOH 0.1N previamente valorado con HCl 0.1N, se toma una alícuota de 2mL.

1.4.2 Reacción de reducción del 4-Nitrofenol.

Capítulo II



Figura 2.3 Reacción General de reducción del 4-NP a 4-AP

1.4.2.1 Curva de calibración del 4-NP.

- Disolver un gramo de 4-NP en agua desionizada y aforar a 1Lt.
- Realizar diluciones variando la concentración del 4-NP, como se muestra en la tabla.
- Realizar mediciones en el espectrofotómetro ultravioleta-visible.
- Realizar curva de calibración de absorbancia contra concentración.

Tabla 2.3 Datos obtenidos para la curva de calibración entre la absorbancia contra la concentración.

Muestra	Volumen 4-NP μL	Volumen final mL	Concentración	Absorbancia
1	90	5	0.000129	1.30
2	70	5	0.0001005	1.06
3	50	5	0.0000718	0.70
4	30	5	0.00004308	0.42
5	10	5	0.00001436	0.15

Capítulo II

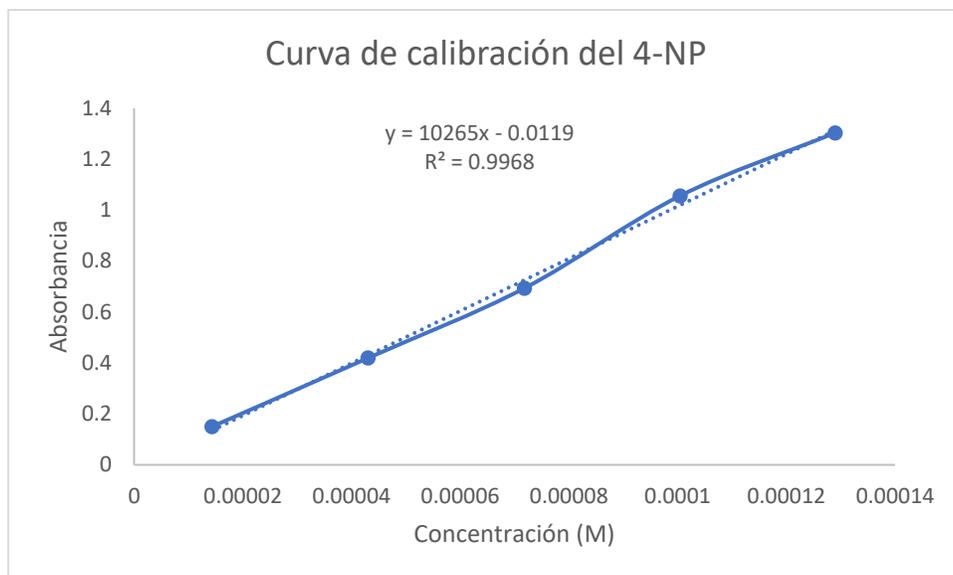


Figura 2.4 Curva de Calibración de la Absorbancia contra Concentración

La curva indica que la concentración indicada para la medición de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol es correcto.

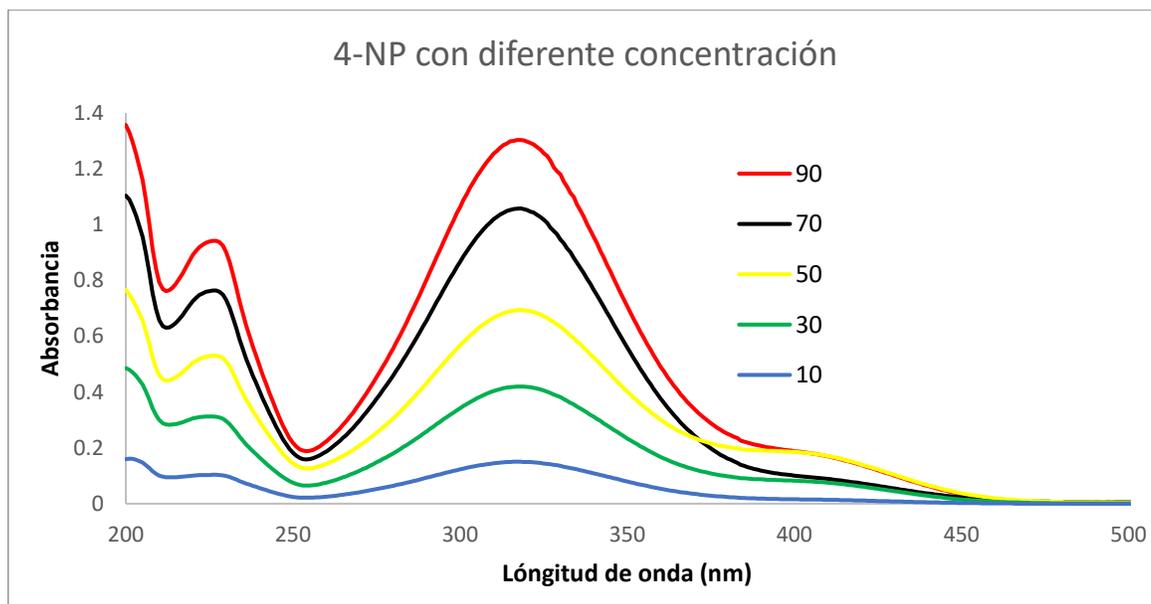


Figura 2.5 Espectro UV-Vis del 4-NP con diferentes concentraciones

Capítulo II

1.4.2.2 Metodología para la reacción de reducción del 4-nitrofenol

- Preparar 25mL de 4-nitrofenol 0.01M pesando 0.035g de 4-nitrofenol y diluirlos en agua desionizada, después aforar a 25mL.
- Preparar 5mL de NaBH₄ 0.1M pesando 0.0189g de NaBH₄ y diluirlos en agua desionizada, después aforar a 5mL.
- En varios tubos hacer diluciones para obtener 5mL de 4-nitrofenol 1.6x10⁻⁴M, se realiza agregando 100 µL de 4-nitrofenol con una micropipeta en 500mL de agua desionizada.
- Agregar 0.04g de óxido de cobre como catalizador.
- Agregar 200µL de NaBH₄.
- Medir en el espectrofotómetro ultravioleta-visible.
- Seguir la reacción con mediciones cada 1,5,10,20,30,40,50 y 60 minutos para observar la disminución de la absorbancia la cual indica la reducción del grupo NO₂.

Para los análisis de caracterización y pruebas de catálisis de los materiales sintetizados se utilizarán las siguientes abreviaturas mostradas en la tabla 2.4. Se clasificarán en dos grupos, el grupo 1 consiste en TiO₂-Alm, TiO₂-Alb y TiO₂-Glu. El segundo grupo está integrado por los materiales de TiO₂-Ade, TiO₂-Cafe y TiO₂-Guan.

Tabla 2.4 Abreviaturas utilizadas de los materiales utilizados en las reacciones.

Abreviatura	Nombre Completo	Abreviatura	Nombre Completo
Bco	Reacción sin catalizador.	TiO₂-Alb-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de albumina y calcinado a 500°C.
TiO₂-Bco	TiO ₂ sintetizado sin la presencia de moléculas orgánicas.	TiO₂-Glu-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de glucosa y calcinado a 500°C.

Capítulo II

TiO₂-Bco-Cal	TiO ₂ sintetizado sin la presencia de moléculas orgánicas calcinado a 500°C.	TiO₂-Ade	TiO ₂ sintetizado en presencia de adenina.
TiO₂-Alm	TiO ₂ sintetizado en presencia de almidón.	TiO₂-Guan	TiO ₂ sintetizado en presencia de guanina.
TiO₂-Alb	TiO ₂ sintetizado en presencia de albumina.	TiO₂-Cafe	TiO ₂ sintetizado en presencia de cafeína.
TiO₂-Glu	TiO ₂ sintetizado en presencia de glucosa.	TiO₂-Ade-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de adenina y calcinado a 500°C.
TiO₂-Alm-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de almidón calcinados a 500°C.	TiO₂-Guan-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de guanina y calcinado a 500°C.
		TiO₂-Cafe-Cal	TiO ₂ sintetizado en presencia de cafeína y calcinado a 500°C.

1.5 Análisis FTIR

El análisis de los sólidos por espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un Espectrómetro Perkin-Elmer 500, utilizando el modo de transmitancia. Cada espectro se obtuvo efectuando 16 escaneos y en una ventana espectral en el rango de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Las muestras fueron perfectamente molidas hasta obtener un polvo fino; una pequeña cantidad de este polvo se mezcló con bromuro de potasio (KBr) en un mortero para obtener pastillas semitransparentes para posteriormente efectuar el análisis.

Capítulo II

1.6 Análisis Raman

El modelo de raman es el Sistema Micro Raman Dispersivo Thermo Fischer Scientifics y las características del aparato son que tiene un láser de 780 con objetivo de 50 y una resolución espectral de 5cm^{-1} [55].

1.7 Difracción de Rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se realizó para las muestras sintetizadas con diferentes moléculas directoras para poder observar si se presentan fases cristalinas y sus cambios al agregar las como directores. La caracterización se realizó en un equipo marca INEL, modelo EQUINOX acoplado a un tubo de ánodo de cobre. Contiene un macrocromador de haz difractado que separa la radiación CuK α , cuya longitud de onda es de 1.5418 \AA a una potencia de 30 KV y una corriente de 20 mA.

1.8 Análisis UV-Vis

El seguimiento de la reducción de nitrofenol se llevó a cabo por espectroscopia ultravioleta en **un equipo**..... **Cada espectro** se obtuvo en agua desionizada como solvente, con una ventana espectral de 200 a 900 con el fin de observar cómo se comporta la reacción al agregar óxidos metálicos a nuestro material.

1.9 Adsorción de Nitrógeno a 77K.

Para desgacificar nuestras muestras se utilizó el equipo llamado marca micromeritics Flow Prep 060 Sample Degas Sistem. Las muestras se dejaron a 150°C durante dos horas y se enfriaron durante 15 minutos.

Para realizar la fisisorción de nitrógeno se utilizó el equipo micromeritics Tristar II Plus. En el cual se introdujo Nitrógeno a 77K.

Capítulo III

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se estudian las características de los materiales de óxido de titanio modificados con moléculas orgánicas. Los métodos de caracterización utilizados son: espectroscopia infrarroja (FTIR) en la cual se observan las vibraciones de alargamiento y deformación de los materiales. Del mismo modo también se utiliza la espectroscopia raman que al igual que el infrarrojo, muestra las características en la superficie de nuestro material. Otro método es la Difracción de rayos X, la cual nos dice la estructura cristalina de nuestro material, en el presente trabajo nos muestra que tipo de fase cristalina tiene el material variando las moléculas orgánicas, ya que en base a bibliografías se hace una hipótesis que las moléculas orgánicas causarán un efecto en el momento de síntesis el cual modificará su estructura cristalina y ordenamiento.

1.1 Espectroscopia Raman e Infrarroja de óxidos de titanio sintetizados

La espectroscopia infrarroja y Raman proporciona un amplio campo de las características estructurales de la superficie de los materiales. Esto es, los tipos de vibración de alargamiento o de deformación que tienen los sólidos. En la Figura 3.1 se presentan los espectros de infrarrojo (FTIR) de los óxidos de titanio modificados con moléculas orgánicas, TiO₂-Glu, TiO₂-Alm y TiO₂-Alb, comparado lo con el TiO₂-Bco, en la cual se observa que presentan similitud en sus modos de vibración, variando un poco en la zona de 1000 a 1600 cm⁻¹, esto debido a los modos de vibración de cada una de las moléculas orgánicas utilizadas [1]. En la muestra de TiO₂, las señales observadas corresponden principalmente a los modos vibracionales del enlace Ti-O. Las dos bandas de entre 500 y 800 cm⁻¹ corresponden al estiramiento entre el Ti-O y el O-Ti-O respectivamente, estas bandas son muy características en los materiales con óxidos de titanio. La vibración de deformación entre el O-H se encuentra a 1637 cm⁻¹. La banda ancha que se localiza en 3400 cm⁻¹ se debe a la vibración de estiramiento entre el O-H, esto es debido a que el óxido de titanio contiene superficies hidroxiladas [2].

Capítulo III

Cuando los materiales son sintetizados en presencia de las moléculas, los espectros de Infrarrojo reflejan la presencia de dichas moléculas en los sólidos finales. En la muestra de $\text{TiO}_2\text{-Glu}$ se observan señales a 894, 1058, 1118, 1163, 1239, 1385 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces CH_3 los cuales se presentan a 1385 cm^{-1} , mientras que en la región de 1200 a 1000 cm^{-1} corresponde a la vibración de alargamiento del C-O, por lo tanto, la señal de 1118 cm^{-1} se le asigna a la vibración del C-O. La vibración de 894 cm^{-1} se le asigna a la vibración de C-H fuera del plano. También se muestran señales localizadas a 2853, 2921 y 2981 cm^{-1} las cuales son asignadas a las vibraciones del CH, CH_2 y CH_3 respectivamente. Lo anterior refleja que la presencia de dichos compuestos ocasiona una distorsión en la estructura del óxido de titanio [4].

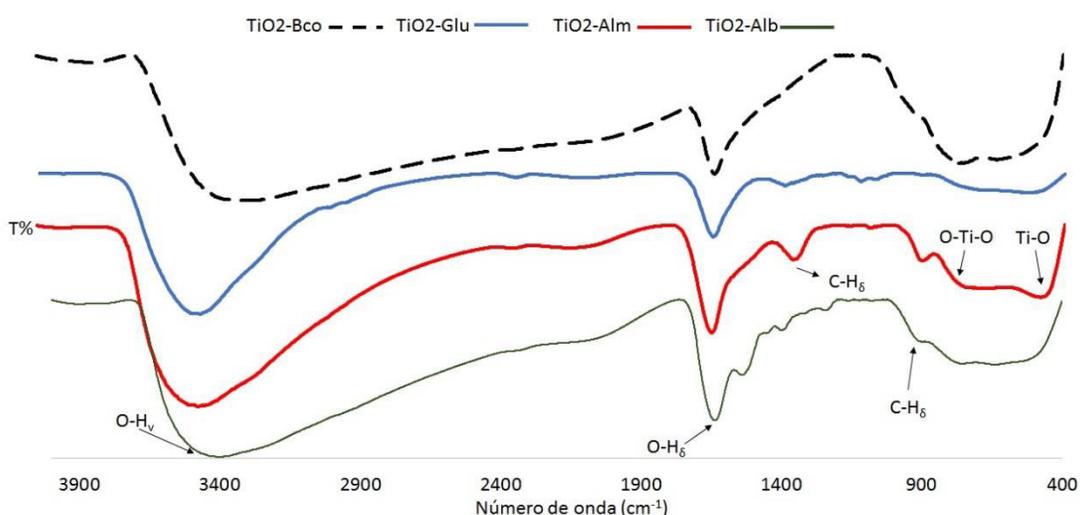


Figura 3.1 Espectros de FTIR del primer grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Glu}$, $\text{TiO}_2\text{-Alb}$

Los sólidos modificados en presencia de almidón mostraron bandas similares en el espectro de Infrarrojo, aunque con mayor intensidad lo que probablemente es debido a una mayor cantidad de moléculas orgánicas en el sólido final. Por otra parte, cuando se adicionó albúmina durante la síntesis por precipitación, además de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H, C-C y C-O antes mencionadas, se observan aquellas correspondientes a los grupos aminos de los aminoácidos que conforman la proteína mediante el enlace N-H a 1540 cm^{-1} . Los resultados anteriores muestran que los materiales

Capítulo III

frescos, secos a 70 °C después de la síntesis contenían una cantidad considerable de las moléculas orgánicas usadas para modificar la estructura del material.

La espectroscopia Raman ha sido ampliamente utilizada para caracterizar la estructura cristalina de sólidos inorgánicos, debido a que las frecuencias de vibración permitidas varían de acuerdo al arreglo de los átomos en un cristal. La figura 3.2 presenta los espectros Raman de los óxidos de titanio con las moléculas orgánicas de almidón y albumina comparados con el óxido de titanio sin modificar, en los cuales como ya se describió en los antecedentes, existen tres fases cristalinas estables a temperatura ambiente de las cuales se deduce que nuestro óxido de titanio sin modificar presenta señales características de la anatasa y de broquita. Los picos de 147, 198, 401, 516 y 640 cm^{-1} son señales características de la anatasa, las cuales son similares a los observados por algunos autores como Hyun Chul Choi [5] en donde describe las señales de la anatasa como cinco picos muy característicos a un desplazamiento de 144, 197, 399, 516 y 639 cm^{-1} . Sin embargo, el sólido sintetizado también presenta otras señales las cuales son a 245, 322, 365 cm^{-1} , estas se deben a la presencia de la fase de broquita. Las señales de la broquita han sido ya estudiadas desde hace tiempo, Bin Zhao [6] describe las señales en espectroscopia raman como un conjunto de 6 señales características, desplazamiento a, 156, 245, 287, 320, 365 y 637 cm^{-1} siendo la señal más intensa la de 156 cm^{-1} . Algunos autores proponen la presencia de la fase pseudobroquita al calcinarse a más de 1200°C la muestra, en la cual se presentan señales en raman a 300, 230,340 y 660 cm^{-1} [7, 8]. El pico de 640 cm^{-1} también puede ser atribuido a la broquita ya que tiene rangos similares a la fase anatasa. La fase cristalina de broquita es considerada una fase inestable de la titania, en donde algunos autores han considerado que se forma durante la transición de fase entre la anatasa y el rutilo. Además, se ha reportado que dicha fase se observa en materiales sintetizados a pH ácidos [9]; por lo tanto, la presencia de broquita en las muestras sintetizadas era factible. Por otra parte, los materiales sintetizados en presencia de almidón y albumina muestran espectros con señales diferentes a las observadas en los materiales sintetizados sin la presencia de estos. El principal rasgo a observar es la presencia de señales anchas localizadas alrededor de 200, 300 y 400 cm^{-1} , lo que indica que una gran parte del material está compuesto de una fase amorfa, y cuyos cristales formados son de un tamaño mucho más pequeño de los obtenidos sin la presencia de las moléculas orgánicas. Los picos de las señales en raman al aumentar la temperatura se van haciendo más agudos,

Capítulo III

definiéndose más y generando estructuras cristalinas [10]. Los espectros a su vez dan muestras señales de broquita y rutilo, sin embargo, no se puede decir que contiene esa fase cristalina ya que no aparece el conjunto de señales características, esto se debe a las moléculas orgánicas presentes durante la síntesis de los materiales actuando como ligantes formadores de complejos y en moléculas más pequeñas, favoreciendo la floculación de los óxidos metálicos [11]. El $\text{TiO}_2\text{-Glu}$ se omitió ya que era totalmente amorfo.

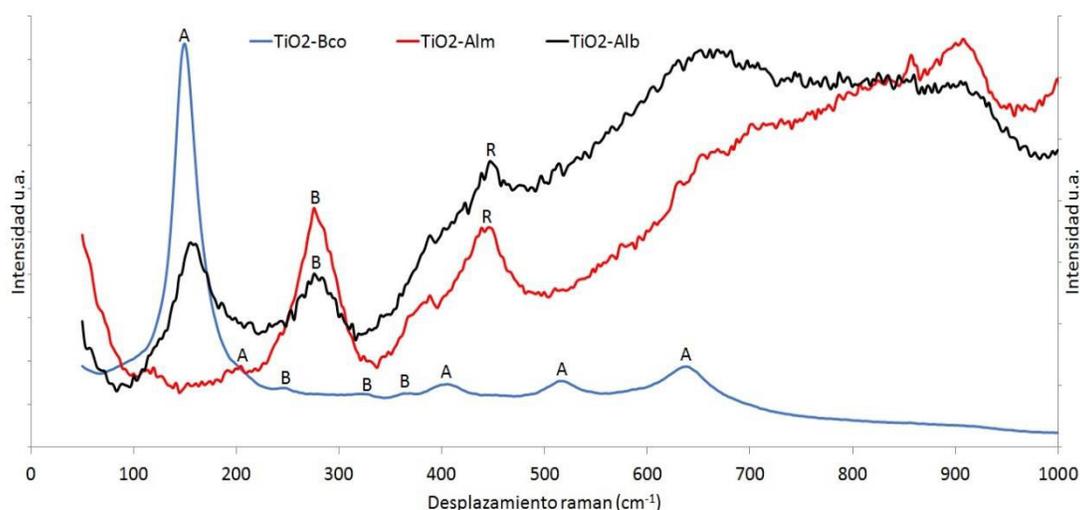


Figura 3.2 Espectros Raman del primer grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación, donde A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Alm}$, $\text{TiO}_2\text{-Alb}$.

El primer grupo de materiales modificados muestra que las moléculas orgánicas utilizadas como directores no generan una fase cristalina en el material, al contrario, provoca que el material sea amorfo, es por eso que se procede a realizar un tratamiento térmico para que exista una transformación de fase o un reordenamiento de la estructura del material y después, se procede a caracterizarlos por espectroscopia raman. En la figura 3.3 se muestran los espectros raman del primer grupo de materiales calcinados a 500°C . En la ilustración se observa que el $\text{TiO}_2\text{-Bco-Cal}$ se mantiene estable con los picos característicos de la anatasa y de la broquita, mientras que el $\text{TiO}_2\text{-Alm-Cal}$ muestra un espectro con señales más claras

Capítulo III

de anatasa. El espectro de TiO₂-Alb-Cal muestra señales variadas de las tres fases cristalinas, dando señal a 442 cm⁻¹, esta señal es característica de la fase cristalina rutilo [12].

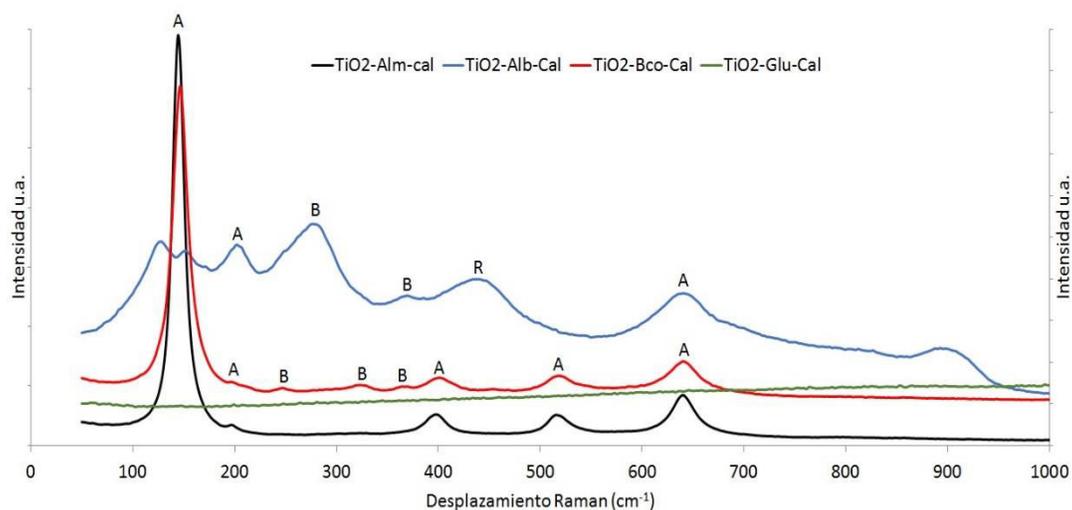


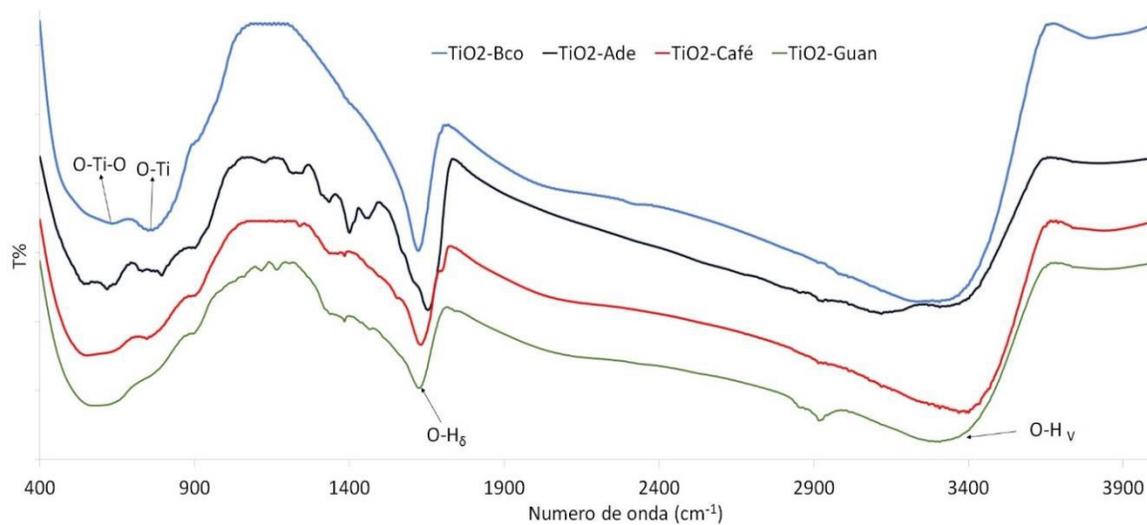
Figura 3.3 Espectros Raman del primer grupo de los óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación, donde A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Bco-Cal, TiO₂-Alm-Cal, TiO₂-Alb-Cal y TiO₂-Glu-Cal.

Los resultados mostraron que el óxido de titanio con albumina al ser calcinados, muestran un reordenamiento de su estructura para generar la fase cristalina de la anatasa. Esto es debido al tratamiento térmico generado, ya que se genera la eliminación del agua y las impurezas presentes en el material y puede generar una transformación de fase.

Del mismo modo se presenta el segundo grupo que conlleva a la síntesis de los óxidos de titanio utilizando bases nitrogenadas y análogos. Las 3 moléculas utilizadas es Adenina, Guanina y Cafeína. En la Figura 3.4 se muestran los espectros FTIR de los óxidos de titanio con las bases nitrogenadas comparadas con su blanco (óxido de titanio sin modificar). El primer espectro presentado es el del TiO₂-Bco el cual muestra las bandas ya discutidas anteriormente. El espectro del TiO₂-Aden muestra señales a 543, 617, 732, 794, 890, 1120, 1219, 1335, 1402, 1462, 1653, 2676, 2859, 2930, 3119 y 3308 cm⁻¹. Las bandas de 543 y 794 cm⁻¹ son asignadas a las vibraciones del Ti-O y el O-Ti-O como se ha dicho anteriormente. Las bandas de 617, 732 y 890 cm⁻¹ son asignadas a las vibraciones de C=CH, Ar-H y CH deformación fuera del plano. Esto es correcto ya que la molécula orgánica

Capítulo III

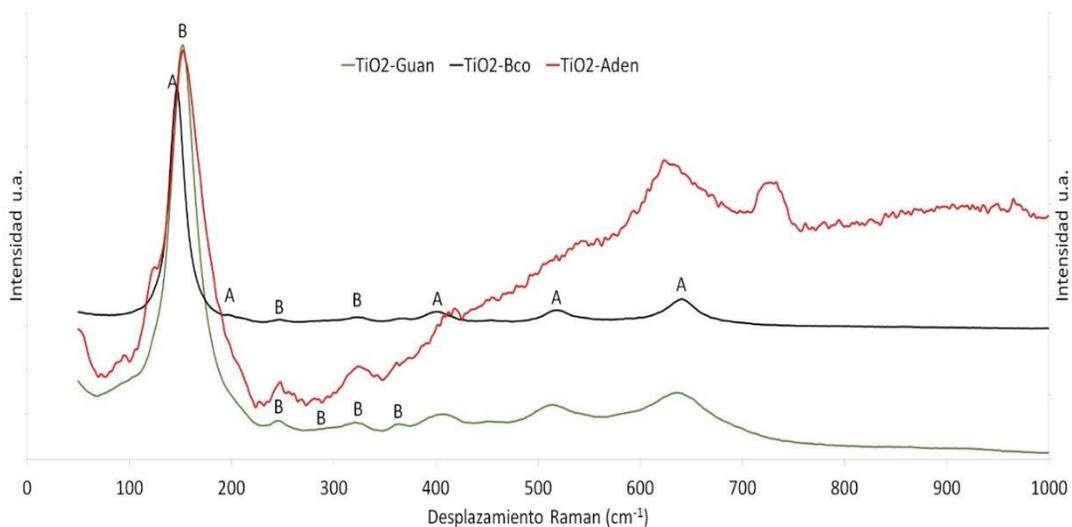
(adenina) contiene dobles enlaces en estructura. Las señales de 1120 y 1219 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de alargamiento del C-N, esto es debido a que las vibraciones de alargamiento entre el C-O y C-N dan en la región de 1200 a 1000 cm^{-1} . Las señales de 1335, 1402 y 1462 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de deformación del C-H. La vibración de 1653 cm^{-1} es asignada a la vibración del C=N, las cuales dan en el rango de 1690 a 1640 cm^{-1} . Las dos señales de 2859 y 2930 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de alargamiento del CH_2 . La señal de 3119 cm^{-1} es asignada a las vibraciones de alargamiento del C=C-H. La banda de 3308 cm^{-1} es asignada a la vibración de alargamiento del N-H ya que se encuentra en el rango asignado para su vibración de 3750 a 3300 cm^{-1} . En siguiente espectro discutido es del TiO_2 -Café, el cual muestra las señales de 540, 632, 746, 891, 1242, 1335, 1385, 1555, 1631, 1687, 2916, 3393 cm^{-1} . Las señales de 540 a 891 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones entre el Ti y el O, y las otras a las vibraciones de C=CH, Ar-H y CH deformación fuera del plano. Las señales de 1631 y 1687 cm^{-1} son asignadas a la vibración del C=O y del C=N. El espectro del TiO_2 -Guan muestra señales a 588, 741, 897, 1047, 1115, 1166, 1204, 1339, 1385, 1463, 1626, 1742, 2851, 2917 y 3292 cm^{-1} . Las señales de 588 y 741 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones del Ti-O y O-Ti-O. Las señales de 1047, 1115, 1166 y 1204 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones C-O y C-N. Las señales de 2851 y 2917 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de alargamiento del C-H. La señal de 3292 es asignada a la vibración del N-H.



Capítulo III

Figura 3.4 Espectros de FTIR del segundo grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Bco, TiO₂-Aden, TiO₂-Cafe y TiO₂-Guan.

La Figura 3.5 presenta los espectros Raman de los óxidos de titanio con las moléculas orgánicas de Adenina y Guanina, comparados con el óxido de titanio sin modificar. El espectro del TiO₂-Aden, muestra picos a 98, 123, 154, 248, 329, 421, 626, 730 cm⁻¹. Las señales muestran algunos picos comparados con la broquita, los cuales son a 154 y 248 cm⁻¹. Las demás señales no corresponden a ninguna de las 3 fases cristalinas estables del óxido de titanio. El espectro del TiO₂-Guan, muestra señales características de la anatasa y la broquita. El TiO₂-Guan muestra picos a 154, 247, 282, 324, 366, 405, 515 y 639 cm⁻¹. Los picos de 153, 247, 282, 324, 366 639 cm⁻¹ son característicos de la broquita mientras que el pico de 515 cm⁻¹ es característico de la anatasa, siendo la única señal observable en el espectro, pudiendo interferir las señales de la broquita con las de la anatasa. Nuestro blanco (TiO₂-Bco), muestra al igual que el TiO₂-Guan una mezcla de fases cristalinas entre la anatasa y la broquita. Señales a 147, 198, 401, 516 y 640 cm⁻¹, son las señales de la anatasa, por otro lado, las señales que aparecen de broquita son las de 245, 322, 365 y 640 cm⁻¹. La señal de 640 cm⁻¹ se propone que es una mezcla de la señal de broquita (637 cm⁻¹) y la anatasa (639cm⁻¹) ya que contiene las dos fases, pero sólo se aprecia un solo pico.



Capítulo III

Figura 3.5 Espectros Raman del segundo grupo de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R son Anatasa, Broquita y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Aden}$, $\text{TiO}_2\text{-Guan}$.

Del mismo modo se realiza la calcinación de los materiales sintetizados con las moléculas orgánicas con el fin de obtener una fase cristalina más nítida debido a un reordenamiento con el tratamiento térmico. En la Figura 3.6 se muestran los espectros infrarrojos (FTIR) de los materiales calcinados $\text{TiO}_2\text{-Bco}$, $\text{TiO}_2\text{-Adeni}$, $\text{TiO}_2\text{-Guan}$ y $\text{TiO}_2\text{-Cafe}$. Lo primero que se observa al calcinar la muestra es que algunas de las especies orgánicas y el agua, al calcinarse salen del material ocasionando la pérdida de sus señales en el espectro infrarrojo. El espectro de $\text{TiO}_2\text{-Aden-Cal}$ muestra señales a 547, 653, 1061, 1120, 1162, 1238, 1626, 2050, 2322, 2839, 2895, 2980, 3308 cm^{-1} . Como se sabe, las señales de 547 y 653 cm^{-1} son las señales características del óxido de titanio. Las señales de 1061, 1120, 1162 y 1238 cm^{-1} se deben a las vibraciones C-O y C-N de alargamiento. Esto se debe a que al descomponerse la molécula orgánica puede agarrar oxígenos del ambiente. La señal a 1620 cm^{-1} se asigna a la vibración C=N. El espectro de $\text{TiO}_2\text{-Café-Cal}$ muestra señales a 478, 708, 1164, 1381, 1459, 1624, 2849, 2870, 2914, 2953 y 3404 cm^{-1} . Podemos observar que las señales de carbono desaparecen en comparación con las señales sin calcinar. La señal de 1164 cm^{-1} es asignada a la vibración de alargamiento entre el C-N. Las señales de 1381 y 1459 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones C-H de deformación. Las señales anteriores llevan consigo a las vibraciones de alargamiento entre el C-H las cuales son las de 2870, 2924 y 2953 cm^{-1} . El siguiente espectro analizado es el de $\text{TiO}_2\text{-Guan-Cal}$ el cual contiene señales a 545, 642, 753, 890, 1353, 1440, 1626, 2894, 3424 cm^{-1} . En comparación con su material no calcinado es que las señales de alargamiento y deformación del C-H desaparecen al ser calcinados a 500°C. La señal de 1626 cm^{-1} se mantiene, la cual es debida a la vibración de alargamiento C=O. La señal de 3292 cm^{-1} se desplaza a 3424 cm^{-1} .

Capítulo III

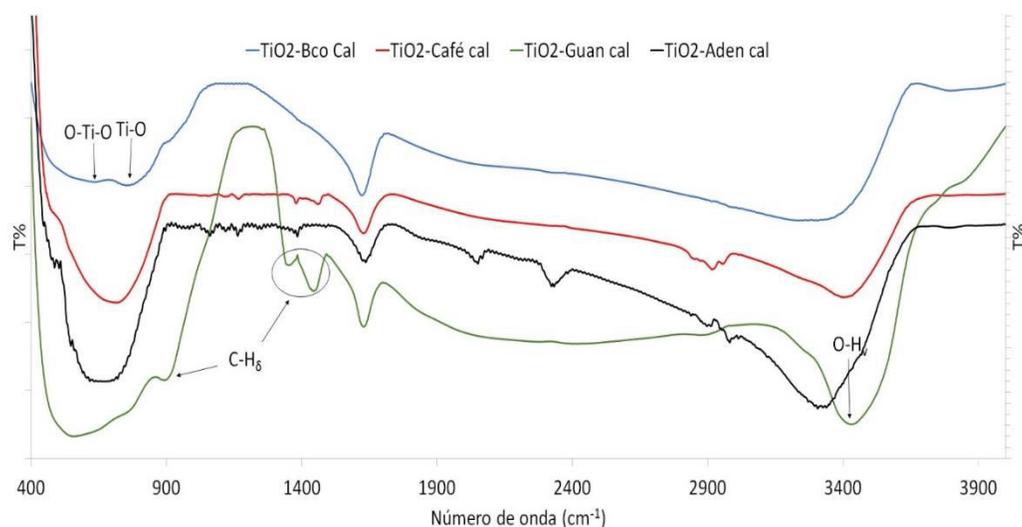


Figura 3.6 Espectros de FTIR del segundo grupo de óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Bco-Cal, TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Cafe-Cal y TiO₂-Guan-Cal

En Figura 3.7 se presentan los espectros Raman de los óxidos de titanio calcinados con las moléculas orgánicas de Adenina y Guanina, comparados con el óxido de titanio sin modificar. Los resultados muestran que existe un reordenamiento al incidir temperatura en el material, mostrando más claridad en su estructura. El espectro del TiO₂-Aden muestra picos a 147, 201, 216, 250, 326, 370, 406, 456, 522 y 642 cm⁻¹. Como ya se ha descrito anteriormente, los picos de 147, 201, 406, 522 y 642 cm⁻¹ se le atribuyen a la fase cristalina de la anatasa. Mientras que los picos de 250, 326 y 370 cm⁻¹ se le atribuyen a la broquita. Los picos de 147 y 642 cm⁻¹ se pueden atribuir a la broquita también, ya que son parecidos y pueden estar juntos. El pico de 456 cm⁻¹ se le puede asignar al rutilo, sin embargo, no presenta otras señales características del rutilo, por lo tanto, nuestro material es una mezcla de las dos fases cristalinas, de la anatasa y la broquita. La comparación entre el TiO₂-Aden-Cal y TiO₂-Aden es que cuando se calcina un material se calcina ocurre un reordenamiento en su estructura. Nuestro material sin calcinar es amorfo, la molécula orgánica (adenina) puede estar influyendo durante la síntesis evitando que se logre una cristalinidad en el material. Al hacer el tratamiento térmico a 500°C, nuestro material elimina los solventes, el agua, el agua coordinada, la eliminación de precursores como las moléculas orgánicas y generan reacciones de deshidroxilación. Se ha visto que a los 100°C ocurren procesos de eliminación

Capítulo III

del agua y del solvente, a 200°C se genera la eliminación de agua coordinada, de 200 a 500°C ocurren procesos de aglomeración-agregación, eliminación de precursores de la reacción, presentes como impurezas y ocurren reacciones de deshidroxilación. La deshidroxilación favorece los procesos de sinterización, aglomeración, agregación y el crecimiento de la partícula. Por lo tanto, al calcinar nuestro material, se eliminan los precursores como las moléculas orgánicas (adenina, guanina y cafeína) presentes en el material y esto a su vez, permite que el TiO₂ genere las fases cristalinas ya se anatasa, rutilo o broquita o una mezcla de ellas como ocurre en el material de TiO₂-Guan. El espectro de TiO₂-Guan-Cal, muestra una gran similitud con su espectro sin calcinar. Esto se puede deber a que la base nitrogenada de la guanina interacciona en la síntesis del material, logrando desde el inicio una fase estable. El espectro muestra señales en 141, 152, 201, 214, 249, 286, 325, 368, 405, 455, 518 y 637 cm⁻¹. Como en el espectro sin calcinar, se obtiene una mezcla de fases en nuestro material. Las señales ya características de la anatasa (141, 201, 405, 518 y 637 cm⁻¹) y por otro lado las señales características de la broquita (152, 249, 325, 368 y 637 cm⁻¹). En el espectro se observa un pico ancho con una intensidad grande, esto es debido a la mezcla de las dos fases cristalinas. Nuestro blanco genera la fase cristalina anatasa.

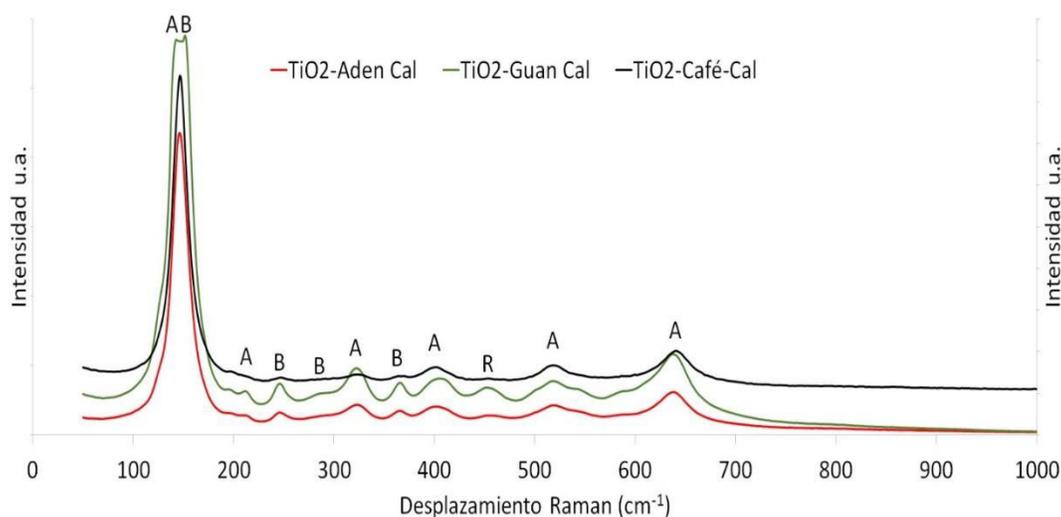


Figura 3.7 Espectros Raman del segundo grupo de los óxidos de titanio calcinados a 500°C sintetizados por el método de precipitación. A: Anatasa, B: Broquita y R: Rutilo. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Guan-Cal, TiO₂-Café-Cal.

Capítulo III

Al término de la caracterización raman e infrarroja, se realizó una tabla como resumen indicando el tipo de fase cristalina generada al introducir agentes directores. Los cuales se observa que generan diferentes fases. El TiO_2 en presencia de albumina calcinada, glucosa, glucosa calcinada, adenina y cafeína, generan que el material sea amorfo. Los materiales sintetizados en presencia de guanina y los calcinados de adenina, guanina y cafeína, generan la mezcla de fases entre anatasa y broquita.

En la tabla 3.1 se da un resumen de las características superficiales obtenidas por espectroscopia raman. Los cuales nos muestran que las moléculas orgánicas del primer grupo generan materiales amorfos y al calcinarlos sólo el TiO_2 -Alm-Cal generó la fase cristalina anatasa. El segundo grupo mostró características vibracionales de compuestos amorfos para el TiO_2 -Ade y TiO_2 -Cafe. El TiO_2 -Guan generó una mezcla entre anatasa-broquita. Los tres materiales al calcinarse generaron la mezcla de fases entre anatasa y broquita.

Tabla 3.1 Tipo de fase cristalina en la superficie de los materiales de TiO_2 sintetizados en presencia de diferentes moléculas orgánicas.

TiO₂ modificados con moléculas orgánicas.	Tipo de cristalización en la superficie.	TiO₂ modificados con moléculas orgánicas.	Tipo de cristalización en la superficie.
TiO₂-Bco	Anatasa-Broquita	TiO₂-Glu-Cal	Amorfo
TiO₂-Bco-Cal	Anatasa-Broquita	TiO₂-Ade	Amorfo
TiO₂-Alb	Amorfo	TiO₂-Ade-Cal	Anatasa-Broquita
TiO₂-Alb-Cal	Amorfo	TiO₂-Cafe	Amorfo
TiO₂-Alm	Amorfo	TiO₂-Cafe-Cal	Anatasa-Broquita
TiO₂-Alm-Cal	Anatasa	TiO₂-Guan	Anatasa-Broquita
TiO₂-Glu	Amorfo	TiO₂-Guan-Cal	Anatasa-Broquita

Al terminar las dos técnicas de caracterización se procedió a realizar las pruebas catalíticas de los TiO_2 modificados con las moléculas orgánicas. Esta reacción es muy utilizada para pruebas de catálisis ya que de una manera sencilla usando una técnica de titulación se puede conocer la conversión de dicha reacción.

Capítulo III

1.2 Difracción de Rayos X de óxidos de titanio.

En la figura 3.8 se muestran los espectros DXR de los óxidos de titanio. El primer espectro analizado es el TiO₂-Bco., el cual muestra picos en 25.62°, 27.49°, 27.72°, 31.94°, 45,86° y 56.86° 2θ. El segundo espectro analizado contiene como molécula orgánica a la adenina, el cual muestra una serie de picos a 24.92, 27.14, 38.49, 45.98, 47.38, 53.35 y 64.93° 2θ. El tercer espectro analizado es el TiO₂-Café., el cual muestra picos a 24.80°, 25.03°, 46.45°, 52.88°, 54.05° y 57.03° 2θ. El ultimo espectro analizado es el TiO₂-Guan., en el cual se muestran picos a 25.74°, 31.82°, 37.67°, 45.74°, 48.20°, 54.52°, 56.74° y 75.58° 2θ.

En DXR las señales características de la anatasa son 25.28°, 38°, 48°, 54° y 62.5° mientras que las señales de la broquita son 25.40°, 25.72° y 30.81° [13, 14] Por lo tanto, el espectro de TiO₂-Bco. muestra señales de anatasa las cuales son a 45,86° y 56.86° y de broquita ya que da señal en 25.62° y 31.94°. La última señal es inconfundible de la broquita ya que ninguna señal de sus otras fases es aproximada a ese 2θ. Los materiales con adenina y cafeína muestran señales de anatasa, ya que dan señal en 24.92° y 24.80° respectivamente. Por último, nuestro material de TiO₂-Guan. muestra señales de anatasa y de broquita, las señales que corresponden a la anatasa son: 37.57°, 48.20° y 56.74°. Las señales correspondientes a la broquita son de 25.74° y 31.82°.

Como ya se ha mencionado, la difracción de rayos x muestra la estructura cristalina del material mientras que en raman e infrarrojo sólo muestran en la superficie. Es por esto que se optó por este método de caracterización.

En la Figura 3.8 Se muestran los espectros de DRX del segundo grupo de materiales.

Capítulo III

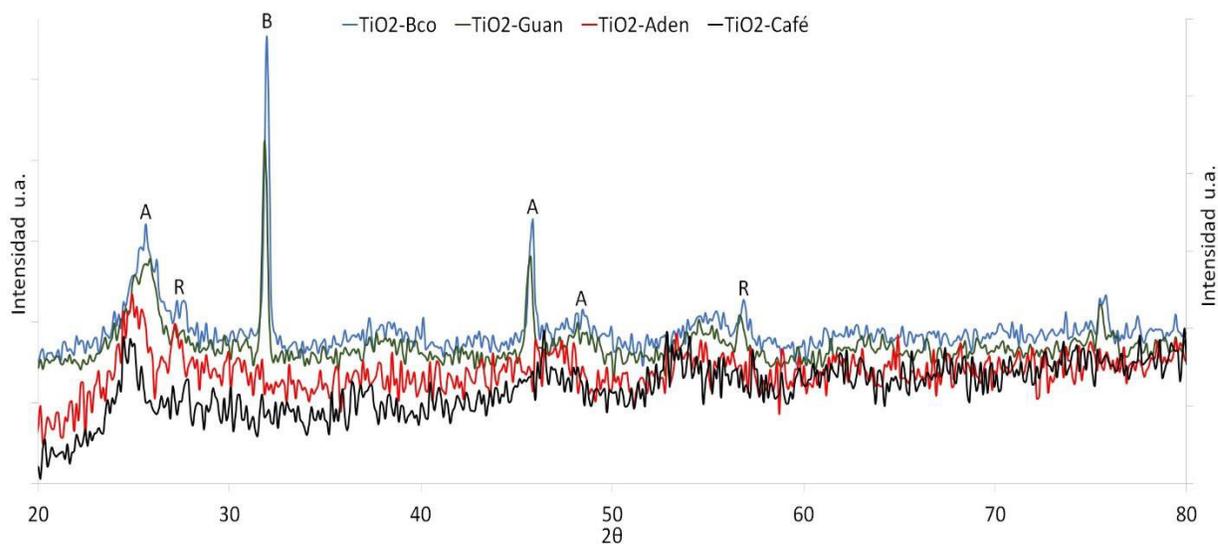
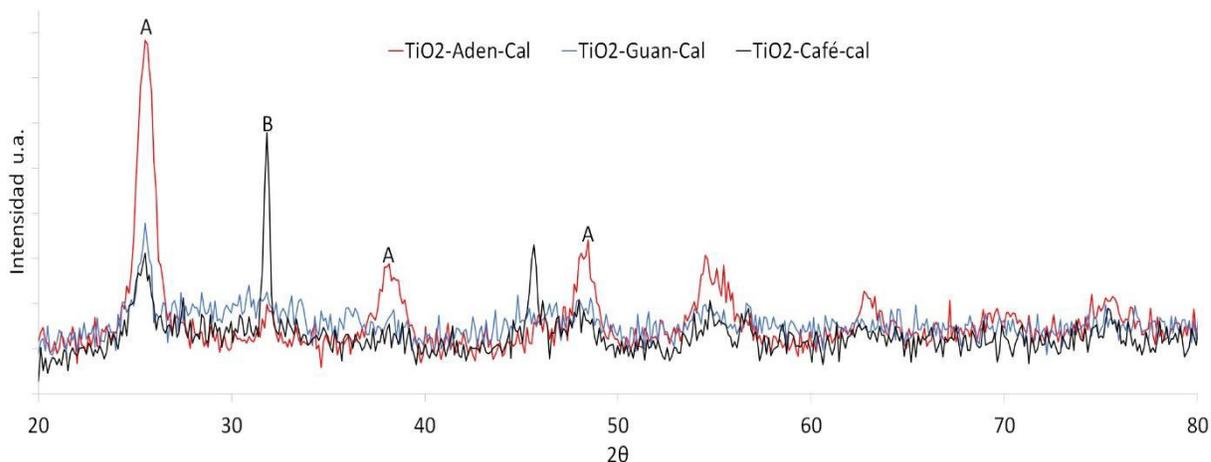


Figura 3.8 Espectros DRX del segundo grupo de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R representan Anatasa, Broquita y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Bco, TiO₂-Guan, TiO₂-Aden y TiO₂-Cafe.

En la Figura 3.9 se muestra el espectro DXR del segundo grupo de óxidos de titanio calcinado, en él se observa que al calcinar los materiales de TiO₂, se realizan cambios en su fase cristalina. El TiO₂-Ade-Cal permanece con las mismas señales características de la anatasa, por el contrario, el TiO₂-Guan-Cal genera un material amorfo, sin embargo, la espectroscopia raman muestra que en su superficie tiene cristalinidad entre la anatasa y la broquita. El TiO₂-Cafe-Cal era amorfo y al calcinarse generó la fase cristalina broquita con el pico de mayor intensidad a 30.81°, el cuál es característico de esta fase.



Capítulo III

Figura 3.9 Espectros DRX del segundo grupo calcinado a 500°C de los óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Las letras A, B y R representan Anatasa, Broquita y Rutilo respectivamente. Los materiales caracterizados son: TiO₂-Guan-Cal, TiO₂-Aden-Cal y TiO₂-Café-Cal.

En base a los espectros DRX se obtuvo que los materiales sintetizados con adenina y cafeína generan en la síntesis del óxido de titanio la fase cristalina anatasa, mientras que los materiales sintetizados con guanina generan en la síntesis una mezcla de fases entre la anatasa y la broquita.

1.3 Fisisorción de Nitrogeno (BET)

La fisisorción de nitrógeno se utiliza para conocer varias características del material como el área superficial con el modelo de BET, el volumen de poro con el t-Plot, el diámetro de poro si es macroporoso (menor 20Å), si es mesoporoso (20 a 500Å) y microporoso (mayor a 500Å) de los materiales se utiliza el BJH de desorción y nos muestra el tipo de isothermas de adsorción que tiene nuestro material.

En base a todos los datos que nos proporciona esta técnica se caracterizaron los 6 tipos de óxidos de titanio. En la Figura 3.10 se muestran las isothermas de adsorción del segundo grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. El material de TiO₂-Aden y TiO₂-Café muestran una isoterma tipo IV el cual nos describe procesos de adsorción en el cual el volumen de los poros determina el límite de adsorción y también existen procesos de condensación capilar. La isoterma del material de TiO₂-Guan es de tipo 1.

Capítulo III

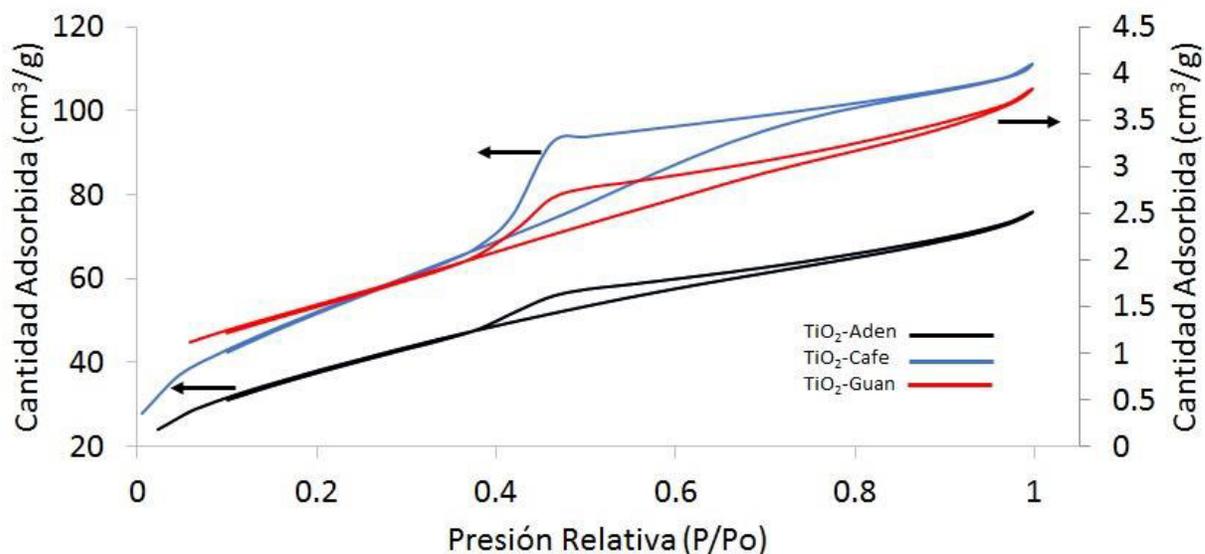


Figura 3.10 Fisisorción de Nitrógeno para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden, TiO₂-Cafe y TiO₂-Guan.

Nuestro material de TiO₂-Ade contiene un área BET de 4.6833m²/g la cuál es muy poca área superficial en un material utilizado para adsorber. El Diámetro del poro es de 3.81 nm, esto quiere decir que con la gráfica de BJH mostrado en la figura 3.11 nos da el diámetro del poro siendo un poro tipo mesoporoso. El Volumen de microporo se obtiene con el t-Plot, el cual da un volumen de 0.0018cm³/g y un área superficial externa de 97.3925m²/g.

El material de TiO₂-Cafe tiene un área BET de 7.1141m²/g, a pesar de que aumento en comparación al material modificado con adenina sigue siendo muy pequeña su área BET. El diámetro de poro es de 3.79 nm y se muestra en la figura 3.11, el cuál es de tamaño de un poro mesoporoso. El Volumen de microporo por medio del t-Plot da de 0.000034cm³/g y un área superficial externa de 137.7703m²/g.

El ultimo material analizado de este grupo es el TiO₂-Guan. Este material contiene un área BET de 0.2352m²/g, es mucho menor a los dos anteriores, siendo un mal adsorbente. El diámetro de poro es de 3.83 nm, en la figura 3.11 se muestra la gráfica BJH de desorción para calcular el diámetro, esto quiere decir que es un material mesoporoso. Podemos tener en un material diferentes tipos de poro es por esto que el volumen de microporo de este material es de -0.000060cm³/g y su área superficial externa da de 4.0898m²/g.

Capítulo III

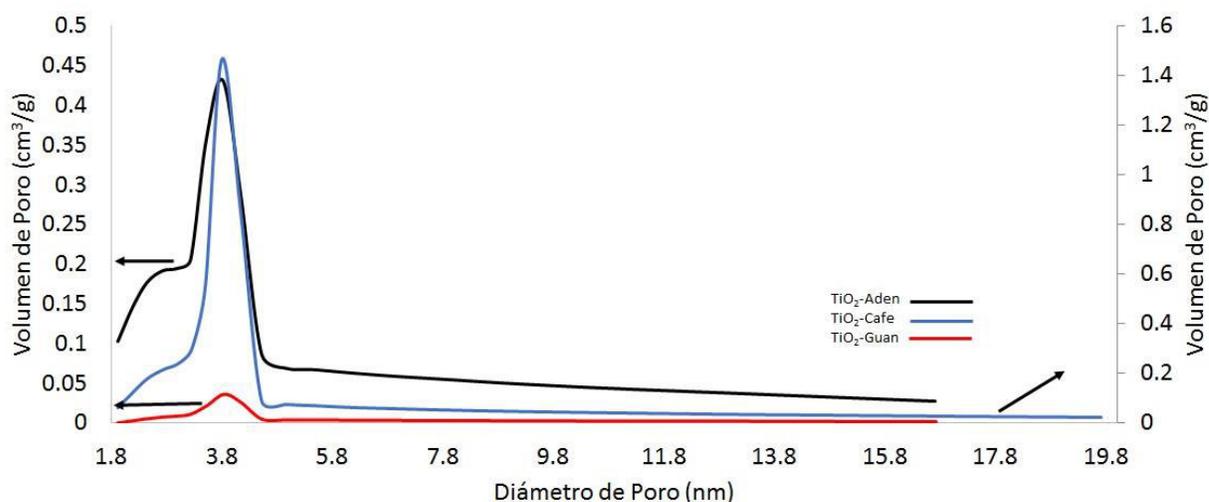
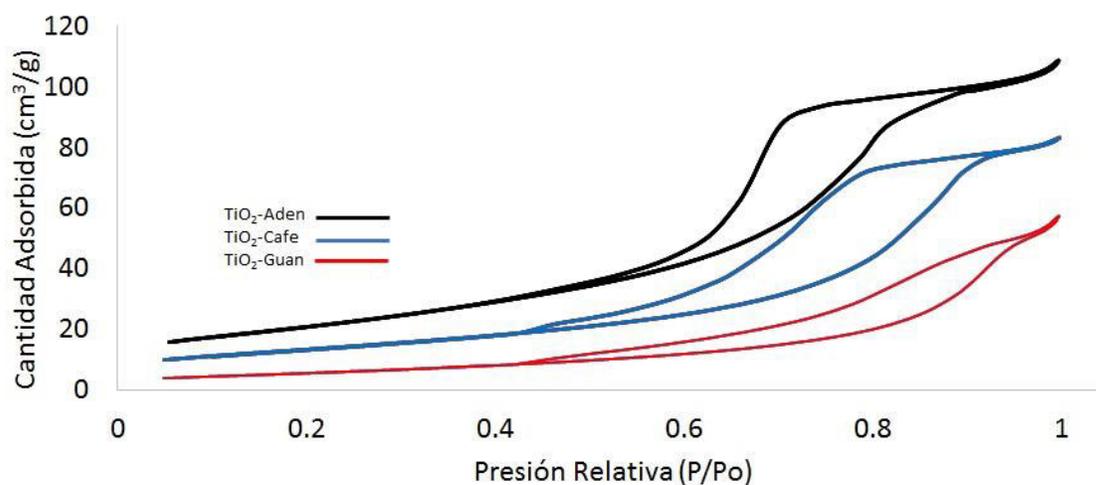


Figura 3.11 BJH de Desorción para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. Las muestras caracterizadas son: TiO_2 -Aden, TiO_2 -Cafe y TiO_2 -Guan.

En la Figura 3.12 se muestran las isothermas de adsorción del segundo grupo de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación y calcinados a 500°C . Los tres materiales de óxidos de titanio calcinado muestran isothermas tipo V. En este tipo de isothermas se presentan interacciones bajas de adsorción, pero con procesos de condensación capilar.



Capítulo III

Figura 3.12 Fisisorción de Nitrógeno para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación y calcinados a 500°C. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Café-Cal y TiO₂-Guan-Cal.

El material de TiO₂-Ade-Cal muestra un área BET de 7.3253m²/g, en comparación con el material no calcinado, se observa que este aumenta su área, esto se puede deber a la formación de aglomerados con las moléculas orgánicas que al calcinarse generan una mayor cantidad de poros. El diámetro de poro es de 6.96 nm, de la misma forma se observa que aumenta de diámetro el poro mesoporoso. El volumen de microporo también aumenta al calcinarse, es de 0.004743cm³/g. El área superficial externa da de 46.4964m²/g.

El siguiente material a discutir es el TiO₂-Cafe-Cal. El área BET es de 5.2103m²/g, en comparación con el TiO₂-Cafeína se observa que el material calcinado disminuyó su área, esto se puede deber a que los materiales que no tienen aglomerados al calcinarse generan la disminución de poros. El diámetro de poro es de 7.93nm, La figura 3.13 proporciona el tipo de poro, dando un material mesoporoso. En comparación con el diámetro del material no calcinado, se observa que aumenta el diámetro. El volumen de microporo es de 0.002286cm³/g y su área superficial externa es de 31.0362m²/g.

El material de TiO₂-Guan-Cal da un área BET de 3.7947m²/g que en comparación con su material sin calcinar se observa que aumentó su área. El diámetro de poro genera poros mesoporoso de 10.63nm, el cual al igual que el área también aumenta. El volumen de microporo es de 0.000206cm³/g y su área superficial externa es 13.6883m²/g.

Capítulo III

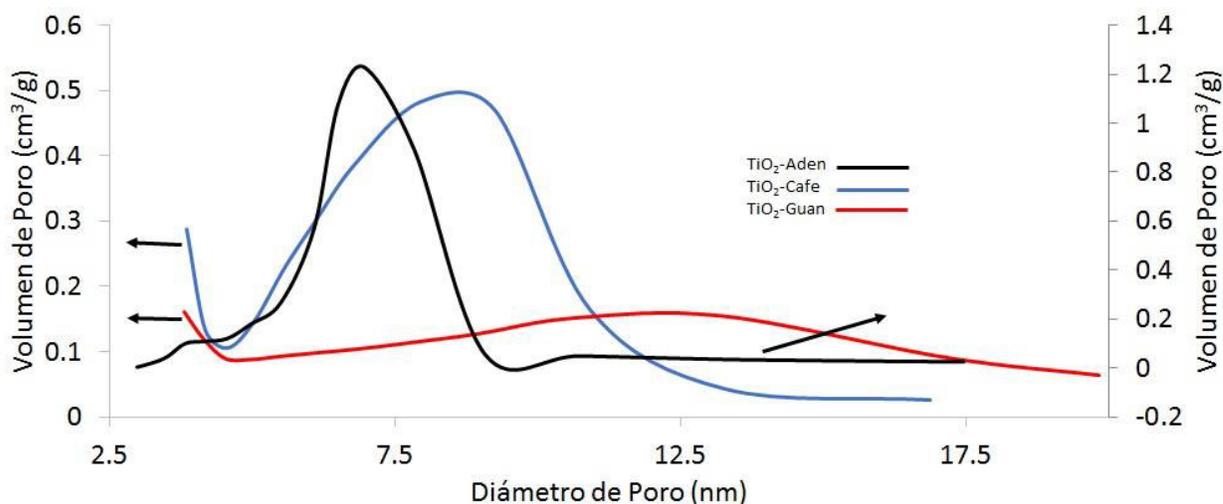


Figura 3.13 BJH de Desorción para el segundo grupo de materiales sintetizados por el método de precipitación y calcinados a 500°C. Las muestras caracterizadas son: TiO₂-Aden-Cal, TiO₂-Café-Cal y TiO₂-Guan-Cal.

Después de ser analizados los materiales se procedió a analizar su catálisis por medio de dos reacciones orgánicas, en las cuales se busca conocer la influencia de sus sitios ácidos en las reacciones de esterificación y reducción de nitrofenol. Primero se estudia la reacción de esterificación.

1.4 Reacción de esterificación en presencia de óxidos de titanio

Se llevaron a cabo las reacciones de esterificación entre el ácido acético y los diferentes alcoholes de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo II. En las siguientes tablas se pueden observar los rendimientos obtenidos de dicha reacción con los diferentes materiales sintetizados y en las figuras la representación gráfica de dichos datos, tanto en la reacción sin el catalizador llamado blanco y en los que se utilizó los sólidos sin modificar y modificados.

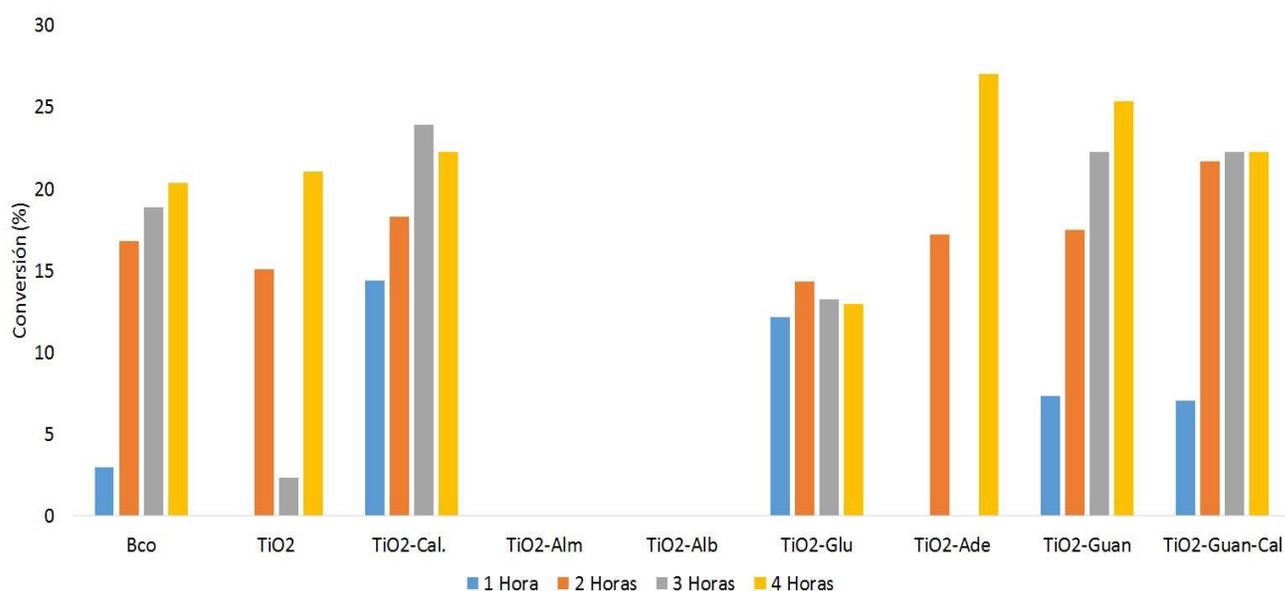
En la tabla 3.1 y figura 3.14, se observan los rendimientos obtenidos durante 4 horas, en la primera hora se observa que nuestro blanco (reacción sin catalizar) tiene un rendimiento del 2.98%, mientras que el catalizador con glucosa y guanina obtienen un rendimiento del 12.16% y 7.34% respectivamente. A la cuarta hora, nuestro blanco presentó un rendimiento de 20.38% y nuestro catalizador sin presencia de moléculas directoras presentó un rendimiento de 21.07%, las reacciones con mejores rendimientos son las que contienen las

Capítulo III

bases nitrogenadas, la guanina con un rendimiento de 25.37% y la adenina con un rendimiento de 25.37%. La reacción con los catalizadores con almidón y albumina no presentaron catálisis.

Tabla 3.1 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de amilo en presencia de TiO₂ modificadas.

Material TiO ₂	1 Hora	2 Horas	3 Horas	4 Horas
Blanco	2.98	16.84	18.90	20.38
TiO₂	0	15.09	2.35	21.07
TiO₂-Cal	14.38	18.32	23.96	22.27
TiO₂-Alm	0	0	0	0
TiO₂-Alb	0	0	0	0
TiO₂-Glu	12.16	14.33	13.25	12.98
TiO₂-Ade	0	17.20	0	27.06
TiO₂-Guan	7.34	17.48	22.27	25.37
TiO₂-Guan-Cal	7.06	21.71	22.27	22.27



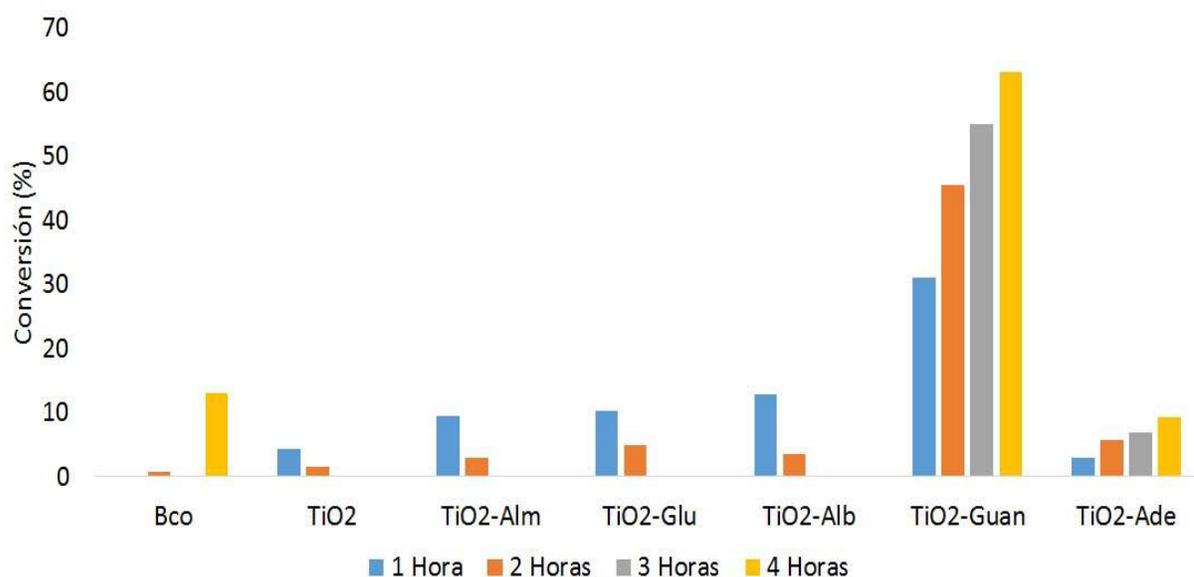
Capítulo III

Figura 3.14 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de amilo en presencia de los dos grupos sintetizados de TiO₂. Los materiales utilizados en la reacción son: Bco, TiO₂-Bco, TiO₂-Bco-Cal, TiO₂-Alm, TiO₂-Alb, TiO₂-Glu, TiO₂-Aden, TiO₂-Guan y TiO₂-Guan-Cal.

En la tabla 3.2 y figura 3.15, se observa que el mejor rendimiento es la síntesis de TiO₂-Guan, obteniendo un rendimiento en la reacción de 63.82% a la cuarta hora. De igual forma, se muestra que, con las moléculas de glucosa, almidón y albumina utilizados en la síntesis no se obtienen resultados favorables.

Tabla 3.2 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de etilo en presencia de TiO₂ modificadas.

Material TiO ₂	1 Hora	2 Horas	3 Horas	4 Horas
Blanco	0	0.59	0	12.98
TiO ₂	4.26	1.48	0	0
TiO ₂ -Alm	9.32	2.84	0	0
TiO ₂ -Glu	10.16	4.81	0	0
TiO ₂ -Alb	12.70	3.40	0	0
TiO ₂ -Guan	30.92	45.38	55.02	63.82
TiO ₂ -Ade	2.81	5.62	6.82	9.24



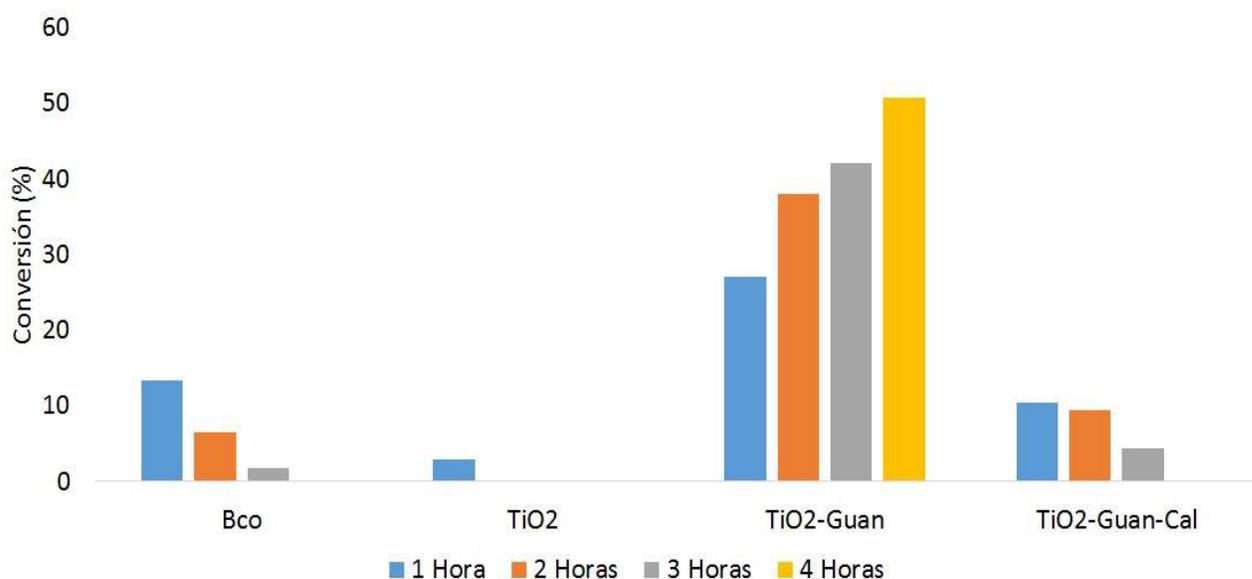
Capítulo III

Figura 3.15 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de etilo en presencia de los dos grupos sintetizados. Los materiales utilizados como catalizadores son: Bco, TiO₂-Bco, TiO₂-Alm, TiO₂-Glu, TiO₂-Alb, TiO₂-Guan, TiO₂-Aden.

Observando que el material que obtiene la mejor catálisis para la reacción es el de TiO₂-Guan, se procedió a utilizarlo con metanol (un alcohol de cadena corta) para observar su rendimiento y compararlo con el blanco. Se obtuvo una conversión del 50.71%. En la tabla 3.3 y figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.3 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de metilo en presencia de TiO₂ modificadas

Material TiO ₂	1 Hora	2 Horas	3 Horas	4 Horas
Blanco	13.26	6.50	1.71	0
TiO₂	2.84	0.02	0	0
TiO₂-Guan	27.07	38.03	42.06	50.71
TiO₂-Guan-Cal	10.35	9.49	4.30	0



Capítulo III

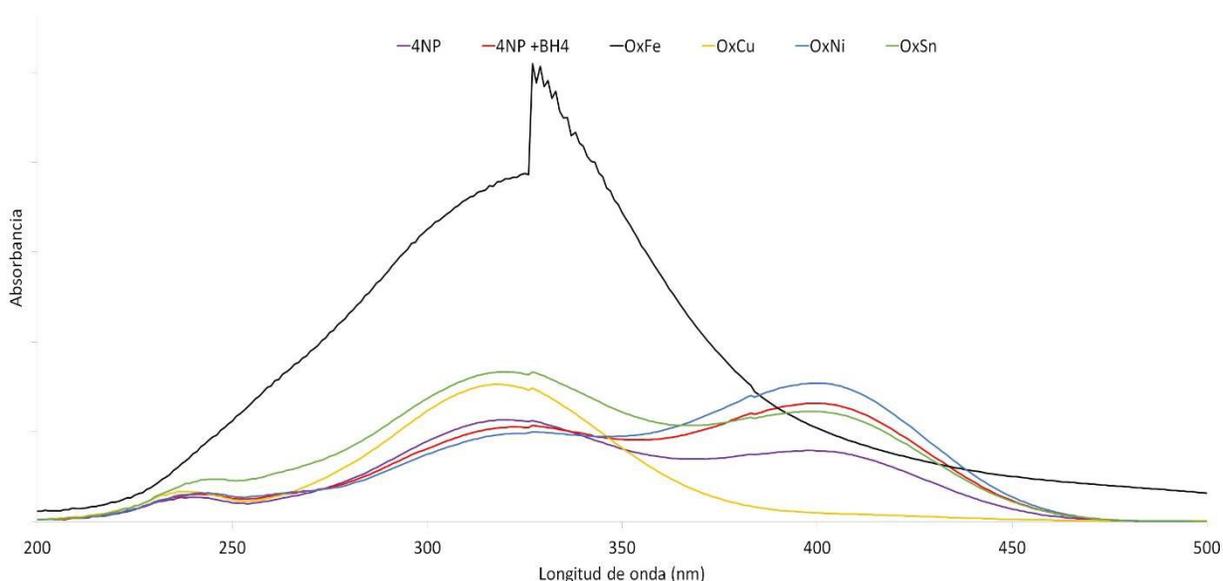
Figura 3.16 Rendimientos de reacción para la catálisis de esterificación de acetato de metilo en presencia de óxidos de titanio sintetizados por el método de precipitación. Los materiales utilizados como catalizadores son: TiO_2 , TiO_2 -Guan y TiO_2 -Guan-Cal.

En base a los resultados de las esterificaciones se concluye que el material TiO_2 -Guan es el que dio mejor resultado en los rendimientos para la obtención de acetato, por lo tanto, es el mejor candidato para utilizarlo para la impregnación de otros metales (Fierro, Cobre, Níquel y Estaño) con el fin de aumentar su actividad catalítica y posteriormente ser medido en la reacción de nitrofenol.

Para saber que metal se utilizará en la reducción del nitrofenol primero se procedió a analizar la reacción del nitrofenol con los metales de fierro, níquel, cobre y estaño, ya que los primeros 3 metales, han sido reportados como participes en la reducción del nitrofenol. Del mismo modo, estos metales ayudan en la activación catalítica del material. Son promotores de la catálisis.

1.5 Impregnación de metales al TiO_2 -Guanina.

Para la impregnación de metales primero se calcinaron nuestras sales metálicas con el fin de obtener sus óxidos. Estos se probaron rápidamente en reacción de reducción del 4-NP. En la Figura 3.17 se muestra el comportamiento del metal oxidado puesto al instante en la reacción de reducción del 4-NP.



Capítulo III

Figura 3.17 Espectros UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP utilizando diferentes óxidos metálicos.

En la Fig. 3.17 se observa que los óxidos de Fe y de Cu generan el ion nitrofenolato sin la necesidad de utilizar NaBH₄, esto indica que los demás óxidos metálicos no generan un cambio al momento de ponerlos en la reacción, por lo tanto, se utilizará el óxido de cobre, esto debido a su acción para generar el ion nitrofenolato y ya que el óxido de fierro satura la señal se opta por el óxido de cobre.

Al elegir el óxido de cobre como nuestro metal candidato para la impregnación del óxido de titanio con la molécula orgánica guanina utilizada como director de fase, se procede a impregnar nuestro material y caracterizarlo por infrarrojo y raman.

1.6 Caracterización de Cu/TiO₂-Guanina

La espectroscopia infrarroja se realiza para observar que cambios genera el óxido de cobre al impregnarlo en el material de TiO₂-Guan. En la Figura 3.18 se muestra el espectro infrarrojo del Cu/TiO₂-Guan.

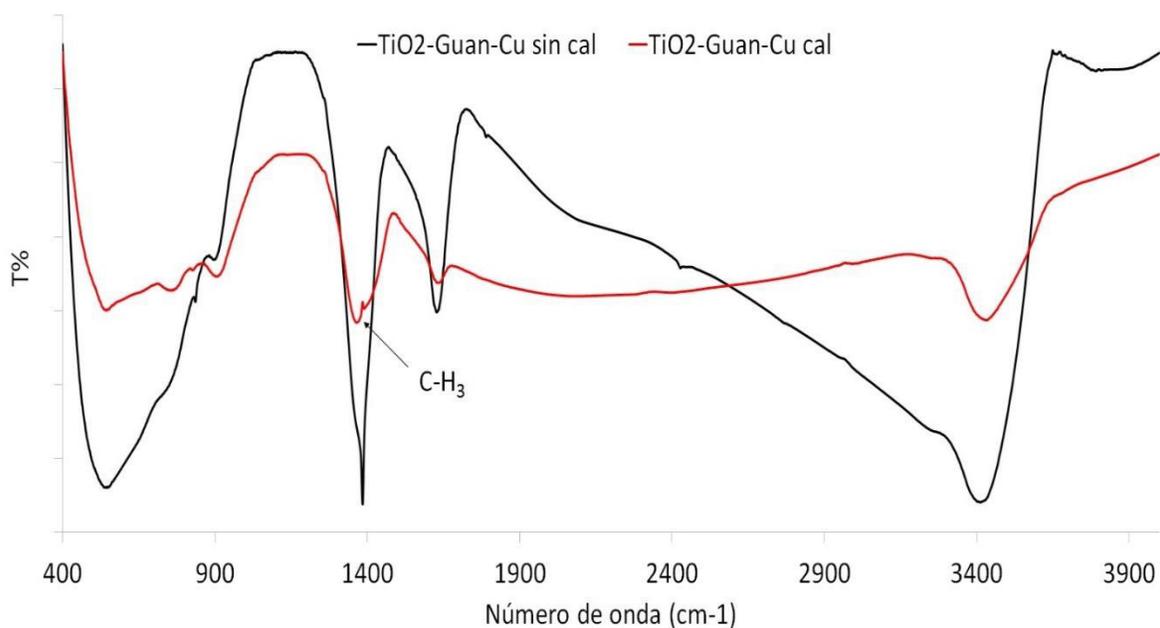


Figura 3.18 Espectros de FTIR de Cu/TiO₂-Guan-Cal y Cu/TiO₂-Guan.

Capítulo III

El espectro FTIR del material con cobre calcinados y sin calcinar tienen poca diferencia con los que no contienen cobre, lo que se observa es que la señal a 1364 cm^{-1} aumenta en diferencia a los demás espectros.

Del mismo modo se realiza la caracterización por espectroscopia raman. En la Figura 3.19 se muestra el espectro raman del material Cu/TiO₂-Guan-calcinado. En él se observan señales a 147.96 , 197.62 , 249.69 , 278.62 , 322.01 , 363.47 , 396.25 , 510.03 , 633.46 y 1056.75 cm^{-1} . Estas señales son una mezcla entre la anatasa y la broquita. Las señales de 147.96 , 197.62 , 396.25 y 510.03 cm^{-1} corresponden a la fase cristalina anatasa. Las señales de 249.69 , 278.62 , 322.01 , 363.47 y 633.46 cm^{-1} corresponden a la fase cristalina broquita. La señal a 1056.75 cm^{-1} se le asigna al cobre, esto debido a que las sales de cobre tienen esa señal característica.

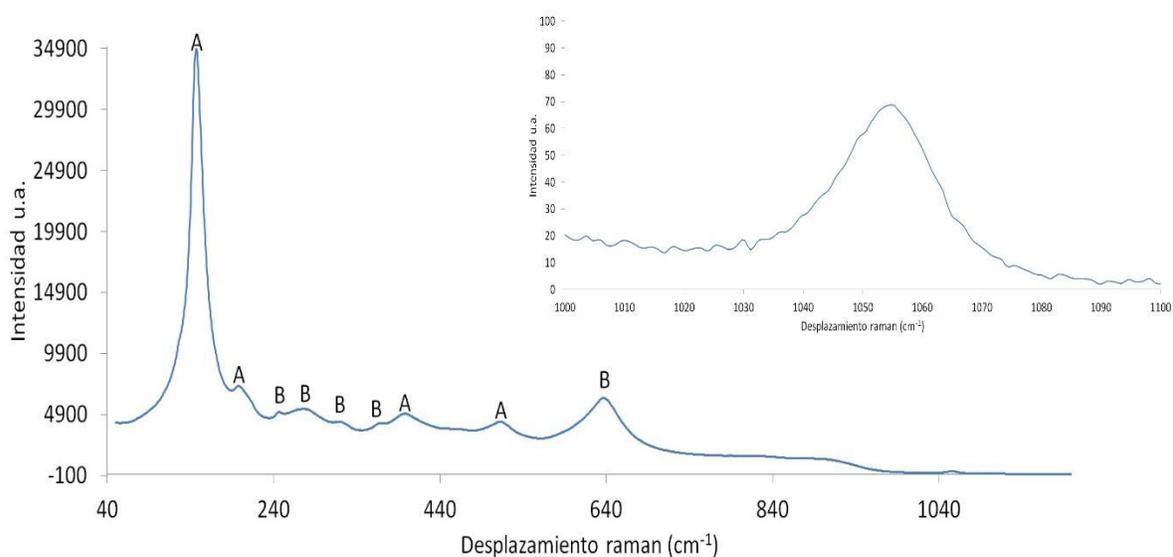


Figura 3.19 Espectro Raman de Cu/TiO₂-Guan-Cal.

Después de realizar la caracterización del material con la impregnación con cobre, se procedió a realizar la reacción de reducción de nitrofenol con y sin el óxido de cobre con el fin de observar las propiedades químicas dadas a nuestro material por el óxido de cobre depositado en su superficie.

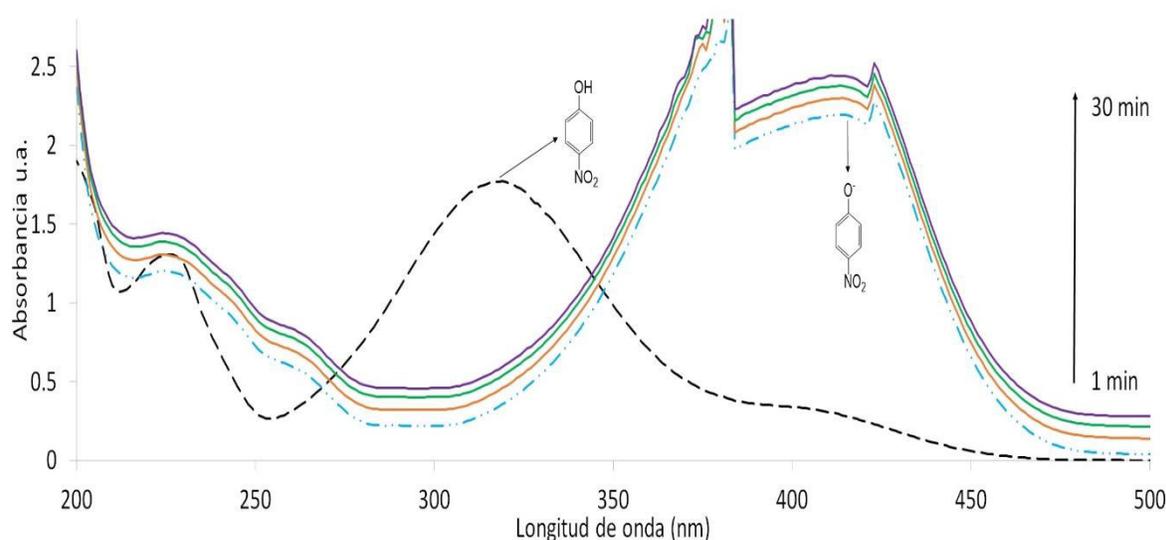
Capítulo III

1.7 Reducción del Nitrofenol

La espectroscopia Ultravioleta-Visible se usa para seguir reacciones colorimétricas, es decir que están en el espectro visible. Este método espectrofotométrico es excelente para dar seguimiento a la reacción de reducción de nitrofenol para producir el aminofenol.

Se presenta los espectros UV-Vis de los materiales de TiO_2 calcinados y sin calcinar, modificados con la base nitrogenada guanina, impregnados con óxidos de cobre partiendo de una sal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ a diferentes tiempos durante reacción.

La Figura 3.20 presenta los espectros UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a diferentes tiempos (de 1 a 20 min) sin la incorporación de los óxidos de titanio modificados. En el cual se muestra que la señal de 4NP da a 317 nm. Al agregar la solución de NaBH_4 al 4NP, el 4NP cambia al instante a ion nitrofenolato, el cual da una señal a 403 nm, perdiendo un oxígeno por la acción reductora de los hidrógenos del NaBH_4 . La reacción se monitoreo por 60 min sin ningún cambio aparente. La reducción del 4NP no se realiza. Algunos autores mencionan que tarda más de 24 horas en que se reduzca el 4NP a 4AP, por lo tanto, utilizan materiales como óxidos metálicos para acelerar la reacción. Los más habituales utilizados en estas reacciones son el Au, Pt, Pd, Ni, Fe, etc. [15, 16].



Capítulo III

Figura 3.20 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizada como blanco.

La reacción como se comentó anteriormente es muy lenta, la adición de un catalizador aumenta su velocidad de reacción a muy pocos minutos [17]. Se evaluarán los materiales sintetizados para esta reacción. En la Figura 3.21 se muestran los espectros UV-Vis del material $\text{TiO}_2\text{-Cal}$ (es utilizada como blanco). Se observa que con el paso del tiempo no ocurre diferencia en la velocidad de reacción. El 4NP se convierte en ion nitrofenolato y no reduce en un tiempo de una hora. La presencia de un promotor genera que la reducción se genere con más facilidad.

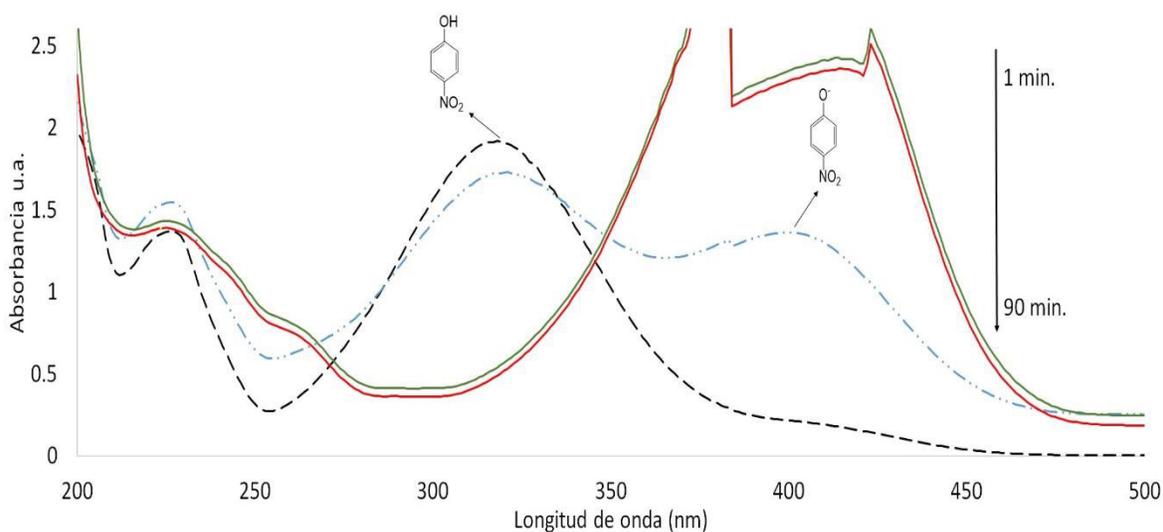


Figura 3.21 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de $\text{TiO}_2\text{-Cal}$.

La Figura 3.22 Muestra la reacción con el material de $\text{TiO}_2\text{-Guan-Cal}$, este material fue el que mostró señales de una mezcla de fases y obtuvo mejor rendimiento en la esterificación de alcoholes. Los resultados obtenidos muestran que no ocurre un cambio significativo con el transcurso del tiempo. Se sigue obteniendo el ion nitrofenolato pero no se obtiene la reducción a 4AP.

Capítulo III

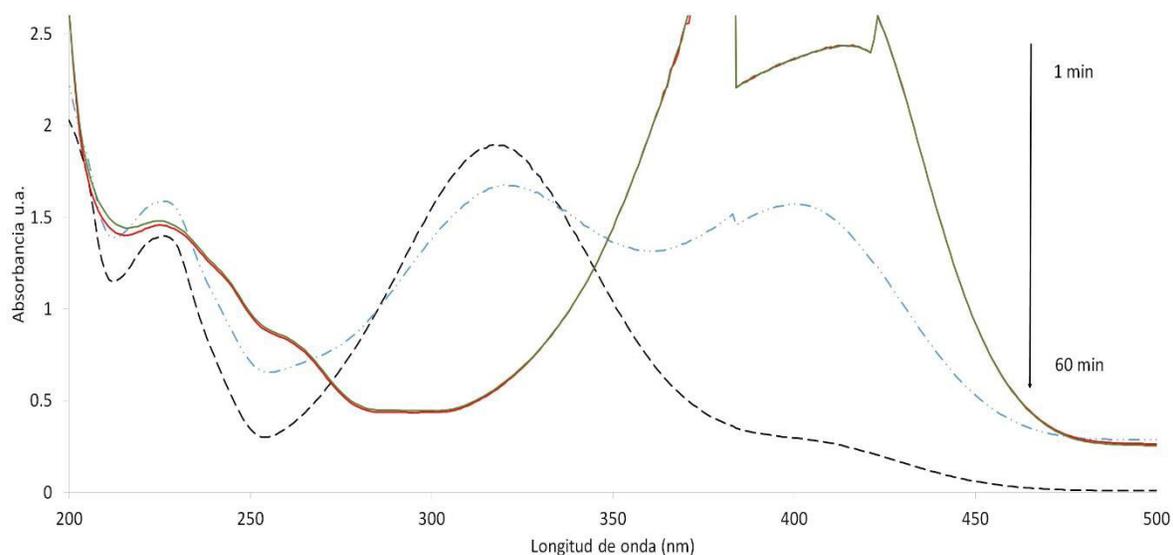


Figura 3.22 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de TiO_2 -Guan-Cal.

Ya que no se favorece la reacción para producir el 4AP se utilizaron las muestras impregnadas con la sal de cobre. En la Figura 3.23 se muestran los espectros UV-Vis con el material de Cu/TiO_2 -Cal. El cobre utilizado como promotor en nuestro material, mejora el tiempo de reacción bajando lo hasta 60 minutos. Al monitorear el tiempo de la reacción se observa que a los 30 minutos se genera un cambio grande, reduciéndose la señal del ion nitrofenolato que da a 402 nm y generándose la señal a 301 nm la cual es asignada al aminofenol [17].

Capítulo III

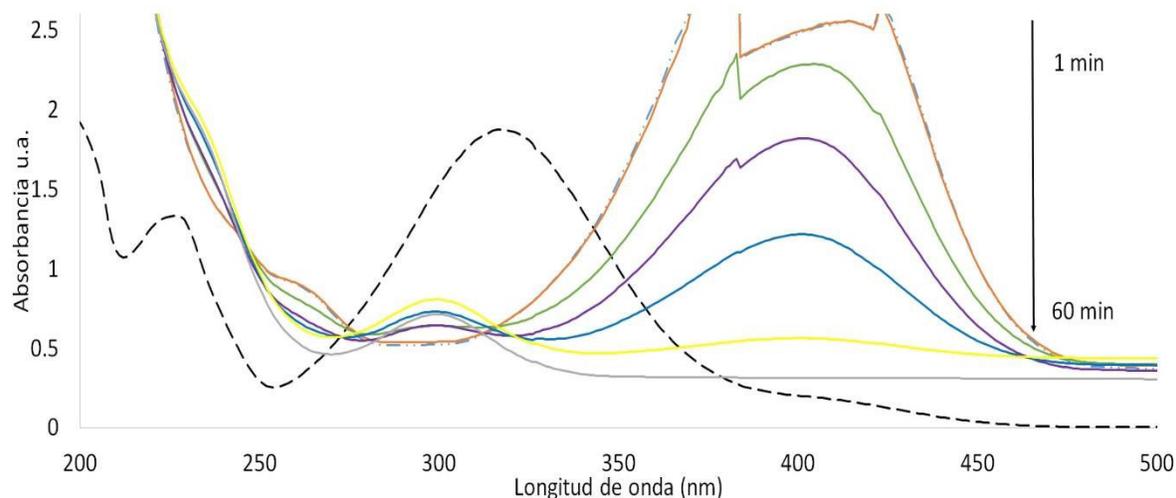


Figura 3.23 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de Cu/TiO₂-Bco-Cal.

La figura 3.24 muestra los espectros UV-Vis con el material de Cu/TiO₂-Guan calcinado. Se observa que genera un cambio a menor tiempo, en comparación entre el Cu/TiO₂-Cal y el Cu/TiO₂-Guan-Cal, se reduce casi a la mitad la duración de la reacción. Las señales dan a 317, 402 y 301 nm. La señal de 317 nm es asignada al 4NP. La señal de 402 es asignada a la formación del ion nitrofenolato. La señal de 301 nm es la reducción del 4NP a 4AP. Esto indica que nuestro material TiO₂-Guan-Cal al agregar el óxido de cobre, genera una mejor velocidad de reacción que los demás materiales analizados.

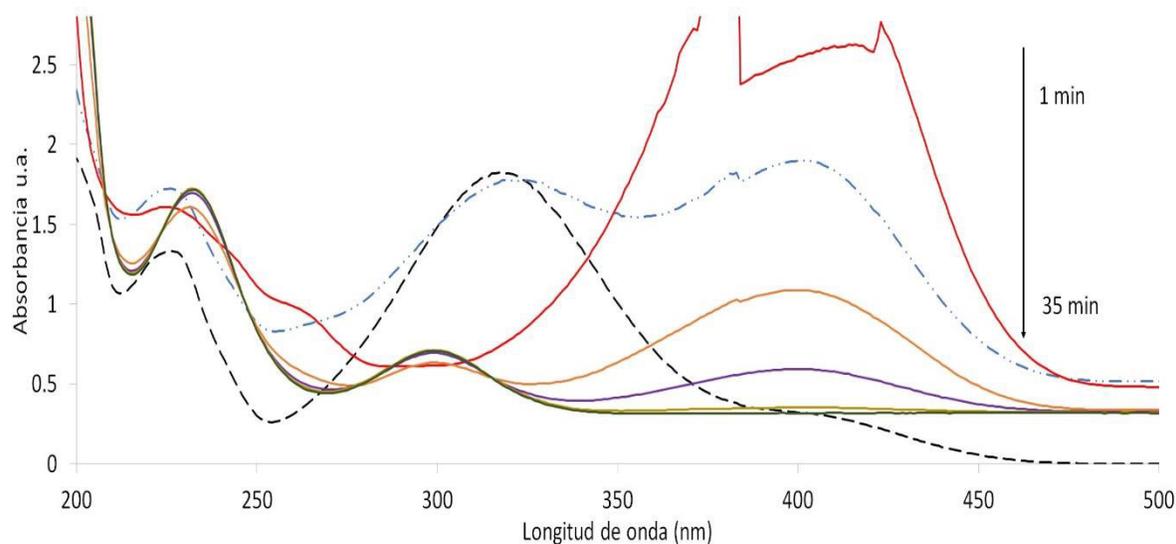


Figura 3.24 Espectro UV-Vis de la reacción de reducción del 4NP a 4AP utilizando como catalizador el material de Cu/TiO₂-Guan-Cal.

Conclusiones

1.8 Conclusiones

Se logró estudiar los cambios en los procesos de cristalización de los óxidos de titanio al adicionar durante su síntesis por el método de precipitación, ciertas moléculas orgánicas, las cuales direccionan la fase cristalina que adoptará el material.

Los materiales de TiO_2 con adenina, cafeína y guanina, muestran diferentes cambios en sus propiedades estructurales. Los materiales con adenina generan en su estructura la fase anatasa y al calcinarse continua la fase. Mientras que, en su superficie, a temperatura ambiente el material es amorfo y al calcinarse genera una mezcla de fases entre la broquita y la anatasa. Los materiales con cafeína a temperatura ambiente generan en su estructura la fase cristalina anatasa y al calcinarse genera la fase broquita. En su superficie al calcinar genera la fase anatasa. Los materiales con guanina a temperatura ambiente generan una mezcla de fases entre anatasa y broquita, y al calcinarse, generan un material amorfo. En su superficie, a temperatura ambiente contienen la mezcla de fases de anatasa y broquita y al calcinarse no modifican su mezcla de fases cristalinas. En conclusión, las moléculas orgánicas como la adenina guanina y cafeína direccionan las fases cristalinas de los óxidos de titanio, dando fases como la broquita y mezcla entre la broquita y la anatasa.

Del mismo modo los materiales de TiO_2 modificados con moléculas orgánicas con y sin calcinar se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno. Dando en general una baja área superficial para todos. Con poros tipo mesoporosos. Para los materiales sin calcinar dando isothermas tipo IV para los materiales con adenina y guanina y tipo I para los materiales con cafeína. Las isothermas para los materiales calcinados son de tipo V. En conclusión, los materiales no tienen una gran área superficial la cual impide la adsorción de nitrógeno, siendo un mal material adsorbente. Posteriormente se tratará de aumentar el área superficial de los materiales, tratando de controlar el pH por el método de precipitación o cambiando el método de precipitación por el de sol-gel, este genera una mayor área superficial.

Conclusiones

Se realizó la capacidad catalítica de los materiales sintetizados, dando como mejor material en la reacción de esterificación, el material de TiO₂-Guanina con un rendimiento del 63.82%.

Se determinó la capacidad catalítica de los materiales sintetizados para la reacción de reducción del 4-nitrofenol. El mejor catalizador dio un rendimiento de 35 minutos para reducir todo el compuesto y generar el 4-aminofenol. Comparando con otros metales precursores tiene un tiempo más largo de reacción, sin embargo, el cobre es un metal más económico que el oro, platino, níquel, etc.

Al impregnar los materiales con oro, no se observó cambio en la velocidad de reacción del 4 nitrofenol a 4 aminofenol. La impregnación con oro se realizó de una forma no reportada. Como perspectiva será modificar la impregnación de oro, utilizando nanopartículas.

Conclusiones

Bibliografía

1. J. Guilment, Spectroscopic study of group IV alkoxides as molecular precursors of metal oxides, *Elsevier Vibrational Espectroscopy*, France, 11 (1996) 37-49
2. Špendlíková, I., Raindl, J., Němec, M. et al. J Radioanal Nucl Chem (2014) 300: 1151.
3. Y. Djaoued, Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Canada, 24, 255–264, 2002.
4. *Vibrational Spectroscopy Volume 37, Issue 1, 14 January 2005, Pages 33–38* Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, Hyun Chul Choi, Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyojadong, Namgu, Pohang 790-784, Republic of Korea.
5. D. Bersani and P.P. Lottici, Sol-Gel Preparation and Raman Characterization of CdTiO₃, *Journal of Sol-Gel Science and Technology Physics Dept.*, University of Parma, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy, 8, 337–342 (1997)
6. D. Bersani, P.P Lottici, A micro-Raman study of iron-titanium oxides obtained by sol-gel synthesis *Journal of materials science*, Parma, Italy, 35 (2000) 4301 – 4305
7. Olivier Durupthy, Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape, *Crystal al Growth & Design*, 2007, VOL. 7, NO. 12 2696–2704
8. D. Bersani and P.P. Lotticia, Raman Scattering Study of PbTiO₃ and TiO₂ Obtained by Sol-Gel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, PARMA, Italy, 13, 849–853 (1998)
9. Olivier Durupthy, Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape, *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, Stuttgart, Germany, 2007 VOL. 7, NO. 12 2696–2704
10. Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (c) The Royal Society of Chemistry 2009, Brookite TiO₂ nanoflowers Bin Zhao, Feng Chen, Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road, Shanghai 200237, P.R. China.

Conclusiones

11. Applied Surface Science 20 January 2017 Principal component analysis of Raman spectra for TiO₂nanoparticle characterization Alina Georgiana Ilie.
12. Marianna Bellardita, Applied Catalysis B: Environmental, Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ “Schiavello-Grillone” Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria dell’informazione, e modelli Matematici (DEIM), University of Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy b Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali (DICAM), University of Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy , Bridget K. Mutuma.
13. Journal of Colloid and Interface Science Volume 442, 15 March 2015, Pages 1–7 Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Samcheok-si, 271 Kangwon-do, Republic of Korea , Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42:357-361 (2008) Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM Kheamrutai Thamaphat1*, Pichet Limsuwan1 and Boonlaer Ngotawornchai2.
14. Michael M. Nigra, Identification of site requirements for reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts, Catal. Sci. Technol., 2013, 3, 2976.
15. Huihong Lu, Influence of support on catalytic activity of Ni catalysts in *p*-nitrophenol hydrogenation to *p*-aminophenol, Catalysis Communications Volume 10, Issue 3, 15 December 2008, Pages 313–316.
16. Fang-hsin, Bifunctional Au-Fe₃O₄ Heterostructures for Magnetically Recyclable Catalysis of Nitrophenol Reduction, J. Phys. Chem. C 2011, Taiwan, 115, 6591–6598.
17. Yan Du, Synthesis of *p*-aminophenol from *p*-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts, Applied Catalysis A: General, Volume 277, Issues 1–2, 8 December 2004, Pages 259–264.