

## **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**

### **DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

#### **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

#### **TESIS**

### **“PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO PURO Y MODIFICADO CON BORO Y FIERRO”**

Para obtener el Grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:  
**Ing. Rodolfo Andrés Baca**

Director de tesis  
**Dr. Ricardo García Alamilla**

Co-Director de tesis  
**Dra. Cesia Guarneros Aguilar**



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tams., a **28 de Mayo de 2019**

OFICIO No.: U1.161/19  
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

ING. RODOLFO ANDRÉS BACA  
No. DE CONTROL G16073007  
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO PURO Y MODIFICADO CON BORO Y FIERRO"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA.	CESIA GUARNEROS AGUILAR
VOCAL:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	CESIA GUARNEROS AGUILAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica  
"Por mi patria, por mi bien"

**DR. JOSÉ AARÓN-MELO BANDA**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo  
Minuta

JAMB 'MIAQ



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01\_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 445465.

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el proyecto titulado “Síntesis y caracterización físico-química de composites base Boro-Fierro, Boro-Tungsteno depositados ultrasónicamente en óxido de titanio, vigente de enero a diciembre de 2017.

A las instituciones que permitieron realizar las caracterizaciones analíticas para la realización de este trabajo:

- ✓ Al Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la caracterización de materiales en el Difractómetro de Rayos-X marca Bruker, modelo D8 Discover. Especialmente agradecemos al Dr. Ricardo Agustín Serrano por sus finas atenciones y su apoyo para llevar a cabo estas mediciones.
  
- ✓ Al Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas en la realización de las medidas de Micro Raman, marca HORIBA-JOBIN YVON, modelo LabRAM-HR, con un láser de He-Ne en 632.8 nm.
  
- ✓ A los Laboratorios del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), en la ciudad de San Luis Potosí y al Dr. Vicente Rodríguez González por las facilidades otorgadas para la medición de piridina adsorbida en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Shimadzu modelo IR Tracer-100.
  
- ✓ A los Laboratorios de Efluentes, Vinculación y Caracterización de Superficies del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por las facilidades otorgadas para realizar técnicas de análisis FTIR, Titulación Potenciométrica con n-BTA, TPD de n-BTA, Análisis Térmico, SEM-EDS y Fisisorción de Nitrógeno. En especial a los Doctores María Isabel Arregoitia Quezada, Rebeca Silva Rodrigo, Jose Luis Rivera Armenta, David Macías Ferrer por sus atenciones y apoyo para llevar a cabo estas mediciones.

A Dios por darme la dicha de la vida y permitirme lograr este objetivo.

A mis padres Adán Andrés Hernández (†) y Magdalena Baca Zamora, por su cariño y apoyo incondicional, por su valioso consejo, por guiarme y alentarme en los momentos difíciles y por enseñarme a vivir con alegría.

A mis hermanos Adán, Oscar y Alejandro Andrés Baca, por su apoyo y consejo.

A la familia Gómez Sánchez, por brindarme su apoyo.

A mis compañeros y amigos de posgrado Oscar Márquez, Miguel Goytortua, Jonathan Malpica, Fabiola Briones, Lucero Ledesma, Mónica Martínez, Lizeth Maldonado, Karla Solís, Juan Valle, Diego Quiñones. Y a todos aquellos que han estado presentes y con quienes he compartido experiencias de vida, muchas gracias.

Al Dr. Israel Hernández Romero y al M.C. Raúl Enrique Contreras Bermúdez por su amistad y apoyo brindado.

A mis profesores por compartir su conocimiento y por su dedicación.

A mi asesor y co-asesora de tesis, por todo el apoyo brindado y la confianza depositada en mi persona.

## **DEDICATORIA**

A mi hija Camila Andrés Gómez, por ser el motor que me motiva a salir adelante. Con todo mi amor.

# ÍNDICE GENERAL

	Página
<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	6
<b>OBJETIVOS</b>	7
<b>CAPÍTULO 1</b>	
1. ANTECEDENTES	8
1.1. Aspectos generales del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	8
1.1.1. Dióxido de titanio como catalizador heterogéneo	10
1.1.2. Titania como soporte para catalizadores	11
1.1.3. Química superficial del titanio	13
1.2. Acidez superficial en catalizadores: fundamentos y aplicaciones.	13
1.2.1. Conceptos fundamentales, centros activos y sitios ácido-base en catalizadores.	13
1.2.2. Campo de estudio de las reacciones ácidas.	16
1.2.3. Acidez de sólidos.	17
1.2.4. Naturaleza de la acidez superficial.	17
1.2.5. Fuerza y número de sitios ácidos superficiales.	19
1.2.6. Técnicas de caracterización de superficies ácidas y básicas de sólidos.	20
1.3. Antecedentes en la evaluación de óxidos metálicos como materiales sólidos ácidos.	20
1.3.1. Efecto del dopaje en óxido de titanio y otros óxidos metálicos sobre sus propiedades texturales, morfológicas y fisicoquímicas	21
1.3.2. Determinación de las propiedades ácidas en el óxido de titanio y otros óxidos metálicos.	22
<b>CAPÍTULO 2</b>	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.1. Metodología Sol-Gel	26
2.2. Efectos del ultrasonido (US) en la preparación de catalizadores	27
2.3. Químicos	28
2.4. Preparación de los materiales catalíticos de dióxido de titanio puro y modificado	29
2.4.1. Preparación de hidróxido de titanio Ti(OH) <sub>4</sub> vía sol-gel convencional	29

2.4.2. Óxidos de titanio puro y sonicados a 26 y 50 W.	30
2.4.3. Óxidos de titanio modificados con boro y/o hierro utilizando dos métodos de dispersión agitación magnética y ultrasonido con dos diferentes potencias 26 y 50 W	31
2.5. Técnicas de caracterización	33
2.5.1. Análisis Térmico (TGA-DTA)	33
2.5.2. Difracción de rayos X (XRD)	33
2.5.3. Espectroscopia Raman	34
2.5.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.5.5. Fisisorción de nitrógeno	35
2.5.6. Microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)	36
2.5.7. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	36
2.5.8. Adsorción de piridina acoplada con espectroscopia de infrarrojo (FTIR de piridina)	37
2.5.9. Termodesorción programada de una molécula prueba (TPD de n-BTA)	38
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	40
3.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)	40
3.2. Difracción de Rayos X (XRD)	53
3.3. Espectroscopia Raman	62
3.4. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	69
3.5. Fisisorción de nitrógeno	74
3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	79
3.7. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)	86
3.8. Adsorción de piridina acoplada con espectroscopia de infrarrojo (FTIR de piridina)	93
3.9. Termodesorción programada de n-BTA	96
<b>ANEXOS</b>	104
A. Cálculos generales	104
A. 1. Cálculos para la preparación de materiales catalíticos de dióxido de titanio por el método sol-gel.	104
B. Participación en congresos y ponencias derivados del presente trabajo de tesis.	109
<b>REFERENCIAS</b>	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Reacción de hidrólisis para producción de azufre a partir de H <sub>2</sub> S en el proceso Claus en refinería.	11
1.2	Superficie expuesta y sitios activos sobre la superficie de materiales sólidos, (a) Esquema de un nanocrystal MgO, el cual exhibe defectos estructurales (secuencias, dobleces en bordes y esquinas) y defectos puntuales (vacancias catiónicas y aniónicas) a lo largo de las regiones planas. También se describe la presencia de un defecto composicional (catión sustitucional). (b) Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre los centros activos en el catalizador de oro en un soporte de óxido metálico.	14
1.3	Cargas negativas en la estructura de un aluminosilicato.	17
1.4	Grupos silanoles formados por protonación de aluminosilicatos.	18
1.5	Interacción de un grupo silanol con una molécula básica y conservación de la coordinación tetraédrica para el Si y el Al en un aluminosilicato.	18
1.6	Sitios ácidos de Lewis en silica y aluminio.	19
2.1	Síntesis sol-gel de hidróxido de titanio.	29
2.2	Síntesis de óxidos de titanio: puro y sonicados a 26 y 50 W.	30
2.3	Óxidos de titanio modificados con boro y/o fierro utilizando dos métodos de impregnación: agitación magnética y ultrasonido con dos diferentes potencias 26 y 50 W. TAGB, TAGFe, TAGBFe, TUS26B, TUS26Fe, TUS26BFe, TUS50B, TUS50Fe y TUS50BFe.	32
3.1	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio puro (PH-T00).	41
3.2	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio dispersado por US con 26 W, PH-TUS26.	42
3.3	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio dispersado por US con 50 W, PH-TUS50.	43
3.4	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por agitación magnética, PH-TAGB.	44
3.5	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26B.	45
3.6	Perfil TG-ΔT del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50B.	45



3.7	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por agitación magnética, PH-TAGFe.	47
3.8	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26Fe.	48
3.9	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50Fe.	49
3.10	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por agitación magnética, PH-TAGBFe.	50
3.11	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26BFe.	51
3.12	Perfil TG- $\Delta$ T del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50BFe.	52
3.13	Patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio puro, T00.	53
3.14	Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50.	54
3.15	Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGB	56
3.16	Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGFe.	59
3.17	Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGBFe.	60
3.18	Espectro y desplazamientos Raman del material sólido puro T00.	62
3.19	Espectros Raman de los catalizadores (a) TUS26 y (b) TUS50.	63
3.20	Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.	65
3.21	Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe.	66
3.22	Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.	67
3.23	Banda $E_g$ en las muestras nanocristalinas alrededor de $144\text{ cm}^{-1}$ .	67
3.24	Espectros FTIR de los materiales sin modificar: (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50.	69
3.25	Espectros FTIR de los materiales modificados con B: (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.	71
3.26	Espectros FTIR de los materiales modificados con Fe: (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe.	72
3.27	Espectros FTIR de los materiales modificados con B-Fe: (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.	73
3.28	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sin modificar: (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Distribución de tamaño de poro $D_p$ de los materiales sin modificar (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.	75

3.29	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B. Distribución de tamaño de poro Dp de los materiales (d) TAGB, (e) TUS26B y (f) TUS50B.	76
3.30	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe. Distribución de tamaño de poro Dp de los materiales (d) TAGFe, (e) TUS26Fe y (f) TUS50Fe.	77
3.31	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe. Distribución de tamaño de poro Dp de los materiales (d) TAGBFe, (e) TUS26BFe y (f) TUS50BFe.	78
3.32	Micrografías del material TUS26: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	80
3.33	Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26.	81
3.34	Micrografías del material TUS26B: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	81
3.35	Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26B.	82
3.36	Micrografías del material TUS26Fe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	82
3.37	Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26Fe.	83
3.38	Micrografías del material TAGBFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	83
3.39	Micrografías del material TUS26BFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	84
3.40	Micrografías del material TUS50BFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.	84
3.41	Espectroscopia de energía dispersiva del material TAGBFe.	85
3.42	Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26BFe.	85
3.43	Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS50BFe.	85
3.44	Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos sin modificar (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50.	87
3.45	Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con boro (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.	88
3.46	Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con hierro (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe.	90
3.47	Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con B-Fe (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.	91
3.48	Máxima fuerza ácida de los materiales sintetizados.	92
3.49	Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material T00.	94
3.50	Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26B.	94
3.51	Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26Fe.	95
3.52	Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26BFe.	95

3.53	Derivada del peso DTG de los materiales puros sin adsorción de n-BTA, (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Termograma de los materiales puros sin adsorción de n-BTA, (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.	98
3.54	Derivada del peso DTG de los materiales puros con adsorción de n-BTA, (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Termograma de los materiales puros con adsorción de n-BTA, (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.	98
3.55	Derivada del peso DTG de los materiales modificados con boro y sin adsorción de n-BTA, (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B. Termograma de los materiales modificados con boro y sin adsorción de n-BTA, (d) TAGB, (e) TUS26B y (f) TUS50B.	99
3.56	Derivada del peso DTG de los materiales modificados con boro y con adsorción de n-BTA, (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B. Termograma de los materiales modificados con boro y con adsorción de n-BTA, (d) TAGB, (e) TUS26B y (f) TUS50B.	100

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Estructuras cristalinas del dióxido de titanio, rango de temperaturas de las fases metaestables y band gap.	9
1.2	Técnicas de caracterización de acidez y basicidad en sólidos.	20
2.1	Nomenclatura de los materiales de óxido de titanio sintetizados.	31
2.2	Rangos de acidez según el valor del potencial de electrodo en una titulación potenciométrica.	37
3.1	Pérdida de peso de los materiales precursores de titanio en función de la temperatura	52
3.2	Parámetros estructurales para los materiales de TiO <sub>2</sub> puro, sin modificar y modificados con B y/o Fe, dispersados con agitación magnética y US con 26 y 50 W.	61
3.3	Intensidades y anchura a media altura (FWHM) de los desplazamientos Raman atribuidos a la banda característica del TiO <sub>2</sub> fase anatasa alrededor de 144 cm <sup>-1</sup> .	68
3.4	Bandas de infrarrojo en los espectros de los materiales de TiO <sub>2</sub> sintetizados.	73
3.5	Propiedades texturales de los materiales de dióxido de titanio sintetizados.	79
3.6	Porcentaje en peso teórico y real de B y/o Fe depositados sobre los óxidos de titanio sintetizados.	86
3.7	Propiedades ácidas de los materiales sólidos de dióxido de titanio sintetizados.	92
3.8	Naturaleza de los sitios ácidos presentes en los materiales T00, TUS26B, TUS26Fe y TUS26BFe, en función de la termodesorción de piridina	96
3.9	Distribución de sitios ácidos y acidez superficial de los materiales T00, TUS26, TUS50, TAGB, TUS26B y TUS50B mediante termodesorción programada de n-BTA.	100

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) puro y modificados con boro y/o hierro. Durante el desarrollo de esta investigación se preparó vía sol-gel el hidróxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) como material precursor, el cual fue modificado con ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y/o nitrato férrico nona hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) para depositar de manera teórica 2% en peso de boro y/o 1% en peso de hierro, dispersando estos materiales mediante agitación magnética y ultrasonido aplicando 26 y 50 W, con la finalidad de evaluar el efecto del medio de dispersión sobre las propiedades fisicoquímicas y ácidas de estos materiales. Los materiales se calcinaron en tres etapas en atmósfera estática bajo el siguiente protocolo:  $T_{\text{amb}}-200^\circ\text{C}$  manteniendo por 20 min,  $T_{\text{amb}}-400^\circ\text{C}$  manteniendo por 20 min y  $T_{\text{amb}}-480^\circ\text{C}$  manteniendo por 200 min, con velocidades de calentamiento de 1, 2 y  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente.

Las propiedades fisicoquímicas, texturales, estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados (**T00**, **TUS26**, **TUS50**, **TAGB**, **TAGFe**, **TAGBFe**, **TUS26B**, **TUS26Fe**, **TUS26BFe**, **TUS50B**, **TUS50Fe** y **TUS50BFe**) se caracterizaron por Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis (TGA)), Análisis Térmico Diferencial (Differential Thermal Analysis (DTA)), Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction (XRD)), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)), Fisorción de Nitrógeno, Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con Espectroscopia Energía Dispersiva (Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS)). Las propiedades ácidas de estos catalizadores se caracterizaron por Titulación Potenciométrica con n-butilamina (n-BTA), Adsorción de Piridina-FTIR y Termodesorción Programada con n-butilamina (TPD – n-BTA).

## ABSTRACT

In the present work the synthesis and characterization of pure and modified with boron and iron titanium oxides ( $\text{TiO}_2$ ) are reported. During the development of this investigation, titanium hydroxide ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) was prepared via sol-gel as a precursor material, which was modified with boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) and ferric nitrate nonahydrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) to theoretically deposit 2% by weight of boron and 1% by weight of iron, dispersing these materials by means of magnetic stirring and ultrasound applying 26 and 50 W, in order to evaluate the effect of the dispersion medium on the physicochemical and acidic properties of these materials. The materials were calcined in three stages in a muffle in static air atmosphere of  $T_{\text{env}}-200$  °C keeping for 20 min,  $T_{\text{env}}-400$  °C keeping for 20 min and  $T_{\text{env}}-480$  °C keeping for 200 min, with heating speeds of 1, 2 and 10 °C/min, respectively.

The physicochemical, textural, structural and morphological properties of the synthesized solid materials (**T00**, **TUS26**, **TUS50**, **TAGB**, **TAGFe**, **TAGBFe**, **TUS26B**, **TUS26Fe**, **TUS26BFe**, **TUS50B**, **TUS50Fe** and **TUS50BFe**) were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nitrogen Physisorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with X-ray dispersive energy (SEM-EDS). On the other hand, the acid properties of these catalysts were evaluated, characterizing them by Potentiometric Titration with n-butylamine (n-BTA), FTIR spectra of chemisorbed pyridine and Temperature-Programmed Desorption with n-butylamine (TPD – n-BTA).

## INTRODUCCIÓN

Es difícil imaginar el mundo o a la sociedad civilizada sin el impacto de la catálisis sobre los aspectos fundamentales necesarios para la vida, la energía, los alimentos y el agua.

La catálisis y los materiales catalíticos son una parte importante de la economía a nivel mundial, generalmente asociada con el apoyo de aproximadamente 30% del producto interno bruto en las economías europeas; también está involucrada en los procesos en más del 80% de todos los productos manufacturados hoy en día. Por lo que la generación de nuevos materiales es de alta relevancia para el desarrollo científico, tecnológico e industrial de una sociedad, lo que contribuye directamente en coadyuvar a su economía [1].

Las industrias petroquímica y de refinación han sido importantes para el desarrollo económico de nuestro país, influyendo en el producto interno bruto nacional y en industrias diversas como la alimenticia, farmacéuticas, textil, etc., impactando en sus cadenas productivas con insumos y/o formando parte de sus procesos de manufactura. Por otra parte, la catálisis heterogénea es también de relevancia en procesos relacionados con control de la contaminación ambiental y la síntesis orgánica. En la industria de la refinación del petróleo y petroquímica, los catalizadores sólidos han mitigado el problema de corrosión, separación y facilitado la recuperación de los catalizadores del medio de reacción [2].

Los catalizadores sólidos heterogéneos utilizados en los procesos industriales incluyen una amplia gama de materiales entre los que destacan los óxidos metálicos y en la actualidad son objeto de numerosas investigaciones. En investigación en síntesis orgánica, refinación de petróleo y petroquímica destacan los materiales sólidos con características ácidas como el óxido de circonio ( $ZrO_2$ ), la alúmina ( $Al_2O_3$ ), el óxido silicio ( $SiO_2$ ) en sus diversas variantes y las zeolitas; debido a su estabilidad térmica, propiedades oxido-reductoras así como ácido-base. Entre los sólidos ácidos más estudiados el  $ZrO_2$  sulfatado ha mostrado ser sumamente activo a condiciones suaves de temperatura en la reacción de desintegración catalítica, en alquilación e isomerización de parafinas ligeras [3, 4, 5, 6].

Por otra parte la modificación del  $ZrO_2$  con ácido bórico también promueve la generación de sitios ácidos fuertes, aunque de menor intensidad que los sitios ácidos de la circonita sulfatada [7, 8]. También, otras investigaciones han reportado la modificación del  $ZrO_2$  con diversos iones metálicos y cómo estos contribuyen en la estabilización de la fase tetragonal, la estabilidad térmica del material y en el incremento de la actividad catalítica [9].

Uno de los materiales ampliamente utilizados en la industria petroquímica es el etileno el cual ha sido producido principalmente por craqueo de petróleo o gas natural. Una alternativa de bajo costo para la producción de etileno se ha encontrado en la biomasa como materia prima y el uso de alúminas como catalizadores en las reacciones de deshidratación de alcoholes, orientando el tipo de sitios ácidos y la fuerza ácida de estos materiales a través de especies iónicas tal como los átomos de boro [10, 11, 12]. Además, los catalizadores modificados con boro y soportados en alúmina principalmente aquellos empleados en los procesos de hidrotratamiento como son  $B-NiMo/Al_2O_3$  y  $B-CoMo/Al_2O_3$  presentan mayor actividad en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, craqueo de cumeno e hidrotratamiento de crudo pesado [13]. Tanto en la producción de etileno como en los procesos de hidrotratamiento, la modificación con boro inhibió la formación de coque y la desactivación del catalizador; además, de contribuir en la estabilidad de estos materiales después de su regeneración y reúso [12, 13].

El dióxido de titanio  $TiO_2$  es un material semiconductor empleado en diversas aplicaciones tal como el control de la contaminación ambiental, principalmente en los procesos fotocatalíticos; es en este campo donde numerosas investigaciones se han realizado en torno a este material. Sin embargo, existe escasa información sobre el  $TiO_2$  en aplicaciones de catálisis ácida, donde podría encontrar área de oportunidad para el desarrollo de nuevos materiales en esta disciplina, esto debido a su carácter anfótero (ácido-base) y a la orientación de acidez por su modificación con iones catiónicos y aniónicos. En el presente trabajo se reporta la preparación de óxido de titanio modificado con boro y hierro con la finalidad de orientar y/o incrementar el carácter ácido del material, evaluando sus características ácidas como son la naturaleza ácida, la máxima fuerza ácida, la concentración



y distribución de los sitios ácidos; así como, su acidez total. La valoración de estas características se llevó a cabo mediante la titulación potenciométrica con n-BTA, adsorción de piridina y TPD de n-BTA.

## JUSTIFICACIÓN

Los óxidos de metales de transición y sus compositos manifiestan propiedades ácidas, las cuales son de relevancia en procesos de transformación como los que se llevan a cabo en la industria de los hidrocarburos, que sin lugar a dudas son los más relevantes y de importancia comercial. Recientemente, la descomposición selectiva de biomasa sobre materiales ácidos ha encontrado utilidad en la generación de productos de alto valor agregado, como es el caso en la conversión de alcoholes en olefinas y éteres. Los catalizadores tradicionales como las zeolitas reúnen este tipo de características y su uso en la industria del petróleo y petroquímica representa el 41% de su aplicación a nivel industrial, no obstante son materiales caros y sufren de rápido envenenamiento lo que abre la posibilidad y búsqueda de nuevos materiales que en su momento puedan ser una alternativa al uso de estos materiales.

El dióxido de titanio es un óxido metálico que presenta acidez y tiene relevancia en diversos campos de estudio, en catálisis su aplicación se centra en procesos ambientales, en particular en fotocatalisis. Sin embargo, se tiene escasa información de aplicaciones donde se explote su característica ácida.

La mejora continua en la industria junto con la innovación tecnológica persiste en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales catalíticos que contribuyan en la orientación de la selectividad y conversión de los productos deseados dentro de una determinada reacción. Debido a las similitudes periódicas, a las propiedades ácidas semejantes a las zeolitas, alúminas y zirconias, pudiera emplearse al dióxido de titanio fase anatasa puro y sus homólogos modificados con boro y/o fierro como alternativas a estos catalizadores dentro de los procesos industriales ya mencionados. Además, con la incorporación de cationes o aniones se busca orientar la acidez de estos materiales así como mejorar la estabilidad térmica de los mismos con la finalidad de reutilizar y regenerar estos catalizadores mediante tratamiento térmico sin afectar su fase cristalina.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Preparar dióxido de titanio mediante el método sol-gel y modificarlo con boro y fierro, analizando el efecto de uso del ultrasonido como medio de dispersión sobre las propiedades fisicoquímicas y ácidas de estos materiales.

### Objetivos específicos

- a) Preparar  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel y modificado con 2.0 % en peso teórico de boro y con 1.0 % en peso teórico de fierro.
- b) Caracterizar térmicamente (TGA, DTA) los precursores catalíticos preparados.
- c) Caracterizar las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y elemental de los materiales preparados (difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), adsorción física de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido–espectrometría de energía dispersa (SEM-EDS)).
- d) Evaluar el carácter ácido de los catalizadores mediante titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA), adsorción de piridina y termodesorción programada con n-BTA (TPD de n-BTA).

## 1. ANTECEDENTES

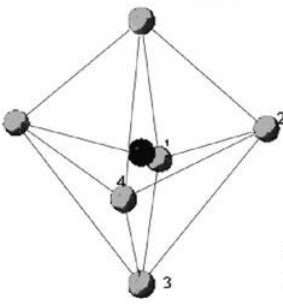
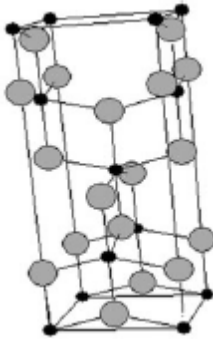
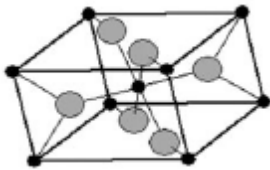
### 1.1. Aspectos generales del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El dióxido de titanio comúnmente conocido como titania es un material semiconductor objeto de numerosos estudios, debido a la posición de las bandas de conducción y valencia, su estrecho band-gap, estabilidad química y física, propiedades electrónicas y ópticas, nula toxicidad y bajo precio [14]. Debido a estas propiedades este material encuentra aplicación en la fabricación de celdas solares, electrólisis de agua, purificación de aire, tratamiento de efluentes, recubrimientos de auto-limpiantes, pigmentos entre otros. Adicionalmente, el TiO<sub>2</sub> es de importancia dentro de la catálisis heterogénea dado que en su forma nano-cristalina muestra buenas propiedades catalíticas y poseen características que lo hacen adecuado como soporte [2, 15].

Las propiedades catalíticas de la titania dependen de sus polimorfos, brookita, anatasa y rutilo. La fase rutilo es la forma más estable mientras que la fase anatasa y la brookita son metaestables y se transforma fácilmente a rutilo por tratamiento térmico. Las temperaturas de transición cristalina y otras propiedades fisicoquímicas se reportan en la Tabla 1.1 [15, 16, 17, 18]. La fase brookita es la fase cristalográfica menos estudiada en aplicaciones prácticas debido a su baja estabilidad térmica y difícil preparación [19]. Por otro lado, la estructura rutilo es más común y se obtiene a altas temperaturas [2, 15, 17, 18]. El 80 % de los pigmentos se hacen con esta fase, debido a su alto índice de refracción, falta de absorción de luz visible, gran estabilidad y su baja toxicidad [2, 15, 16, 17]. El dióxido de titanio, se produce industrialmente con la finalidad de emplearlo como pigmento blanco, a partir de TiO<sub>2</sub> e ilmenita, FeTiO<sub>3</sub>, siendo este último el predominante [20].

El dióxido de titanio en su fase anatasa se utiliza como catalizador heterogéneo o soporte catalítico, debido a la alta actividad que ésta presenta con respecto a sus otras estructuras cristalinas. En esta fase, la titania tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición de isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [2, 20].

**Tabla 1.1.** Estructuras cristalinas del dióxido de titanio, rango de temperaturas de las fases metaestables y band gap [15, 16, 17, 19, 21, 22].

<b>Fase</b>	<b>Brookita</b>	<b>Anatasa</b>	<b>Rutilo</b>
			
Estructura cristalina	Ortorrómbica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
Temperatura de estabilidad de la fase	< 400 °C	300-700 °C	500-1200 °C
Parámetros de red (Å)	a=9.18 b=5.45 c=5.15	a=3.79 c=9.51	a=4.59 c=2.96
Band-gap (eV)	3.1-3.4	~3.20	~3.02

La transición de fase anatasa a rutilo limita la aplicación de los catalizadores basados en dióxido de titanio, en parte, la estructura anatasa está fuertemente influenciada por las especies depositadas en la superficie del óxido. Algunos óxidos metálicos como el de vanadio y el cobre tienden a favorecer la transición de anatasa a rutilo, mientras que otros óxidos metálicos como los de silicio, tungsteno y molibdeno estabilizan la fase anatasa a temperaturas altas. Por lo tanto, la modificación de dióxido de titanio mediante la impregnación de un óxido de metal de transición tiende a mantener la estabilidad térmica a un rango de temperatura más amplio.

La titania es el fotocatalizador más activo que existe en la actualidad [15, 18, 20]. Para mejorar la fotoactividad, en diversos estudios, se ha reportado su preparación buscando mejorar su área superficial, estabilizar la fase anatasa, y para tal fin los métodos de preparación están enfocados a la obtención de nanopartículas mesoporosas; entre los métodos

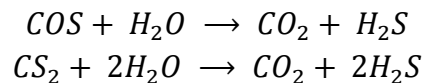
empleados destaca el sol-gel que parte principalmente de alcóxidos de titanio o sales de titanio, los métodos hidrotérmicos, solvo-térmicos, sono-químicos, microondas y electrodeposición [17, 20].

El proceso de hidrólisis de llama desarrollado por la compañía Degussa (Evonik) implica la reacción del tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) con agua en presencia de una llama  $\text{H}_2/\text{O}_2$  dando lugar a un producto que está constituido de 80% anatasa y 20% rutilo, con superficie media de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un desarrollo más reciente permite la producción de anatasa casi pura con  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  usando condiciones de acidez baja, neutra o de basicidad baja [20]. Por otra parte, Choi y col., prepararon nanocristales de anatasa con  $573 \text{ m}^2/\text{g}$  que parecen retener hasta  $215 \text{ m}^2/\text{g}$  de área después de la calcinación a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . De acuerdo con los datos recientes de Ribbens y col., la mayoría de los fotocatalizadores de titania están constituidos por  $\text{TiO}_2$  puro que retiene como máximo  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  después de la calcinación a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , independiente de la superficie original. Las impurezas, como los iones de sodio, favorecen una mayor estabilidad térmica de la superficie, pero pueden afectar seriamente la actividad fotocatalítica y la acido-basicidad superficial [20].

### 1.1.1. Dióxido de titanio como catalizador heterogéneo

Los catalizadores heterogéneos son parte esencial en muchas actividades industriales y reacciones químicas relacionadas con síntesis orgánica, refinación de petróleo, petroquímica, y control de la contaminación. Algunas de aplicaciones requieren soportes o catalizadores estables térmicamente, con una mayor área específica y porosidad adecuada que favorezca la difusión de reactantes y productos a lo largo de la estructura porosa del material [2].

Como catalizador, el  $\text{TiO}_2$  encuentra una aplicación relevante en el proceso Claus para las etapas catalíticas de este método, en la producción de azufre a partir de  $\text{H}_2\text{S}$  en las refinerías [23], y como alternativa a la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En particular, se utiliza titania para el primer lecho a temperatura más alta en donde la hidrólisis del sulfuro de carbonilo COS y sulfuro de carbono  $\text{CS}_2$  también se realiza alrededor de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Reacción de hidrólisis para producción de azufre a partir de  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso Claus en refinería [20].

En la reacción de Claus y en las reacciones de hidrólisis anteriores, la titania ha sido más activa que la alúmina, posiblemente debido a un mayor número de insaturaciones o centros activos, aunque se prefiere la alúmina por su robustez en los lechos sucesivos. El dióxido de titanio para el procedimiento de Claus es 100% anatasa, con  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  con pérdida por ignición de 1.5-2.0% [20].

### 1.1.2. Titania como soporte para catalizadores

La importancia de los soportes catalíticos radica en el hecho de que la fase activa sea dispersada sobre un soporte para tener catalizadores más estables y obtener rendimientos óptimos de acuerdo a su función de diseño, como por ejemplo una mayor actividad catalítica. Existe una variedad de catalizadores heterogéneos que pueden ser usados como soportes catalíticos debido a las propiedades antes mencionadas, tales como los óxidos metálicos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y  $\text{ZnO}$  [2, 7, 8].

Una problemática inherente a los materiales catalíticos dentro de la catálisis heterogénea, el cual consiste en la separación y recuperación del catalizador de la matriz de reacción, se ha resuelto haciendo uso de varios soportes catalíticos para inmovilizar a la partícula, proporcionando suficiente área para que el catalizador no se disuelva en la matriz de la solución [2].

El área superficial media a alta de la anatasa es mayormente utilizada como soporte de catalizadores. La inestabilidad de la anatasa hacia la transformación de fase en rutilo no permite su uso para reacciones a altas temperaturas. En el caso de temperaturas de reacción entre 300-400 °C se puede usar anatasa de alta área, en particular cuando están presentes los componentes que estabilizan la fase anatasa (tales como silicatos, molibdatos, tungstanatos o iones alcalinos o de tierras raras). La anatasa mesoporosa de muy alta área específica puede

ofrecer una buena oportunidad para reacciones a temperaturas relativamente bajas tales como, por ejemplo, oxidación de CO a baja temperatura en el rango 40-140 °C sobre metales nobles soportados por titania.

Una de las aplicaciones más importantes del TiO<sub>2</sub> con fase anatasa en el campo de la catálisis heterogénea es su uso como el soporte de los catalizadores vanadio-tungsteno y vanadio-molibdeno para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>, utilizando amoníaco como reductor.

En este orden de aplicación la titania-anatasa se usa básicamente como soporte catalítico de óxidos metálicos, en particular el vanadio, específicamente en reacciones de oxidación parcial selectiva de compuestos orgánicos, tales como son la oxidación de o-xileno en anhídrido ftálico. Este tipo de catalizadores se emplean para otras reacciones de oxidación y amoxidación con la finalidad de producir aldehídos aromáticos, ácidos y nitrilos.

La titania pura o mezclada con alúmina se emplea como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración, con una actividad superior a materiales soportados en alúmina, pero también en este caso, la robustez de la alúmina se considera para su utilización práctica [20].

El TiO<sub>2</sub> también ha sido investigado como soporte para metales. En este caso, el efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction – Interacción Fuerte Soporte-Metal), que ocurre cuando se utilizan óxidos de metales de transición como soportes bajo condiciones reductoras y a temperaturas elevadas [2, 20]. Como en los catalizadores Pt-TiO<sub>2</sub>, Ni-TiO<sub>2</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub>; en donde esta interacción soporte-metal, en muchos casos, ayuda a mejorar la actividad catalítica del soporte en los diversos tipos de reacción a las que tiene lugar, debido a que se generan un mayor número de insaturaciones en la superficie del soporte por efecto del metal.



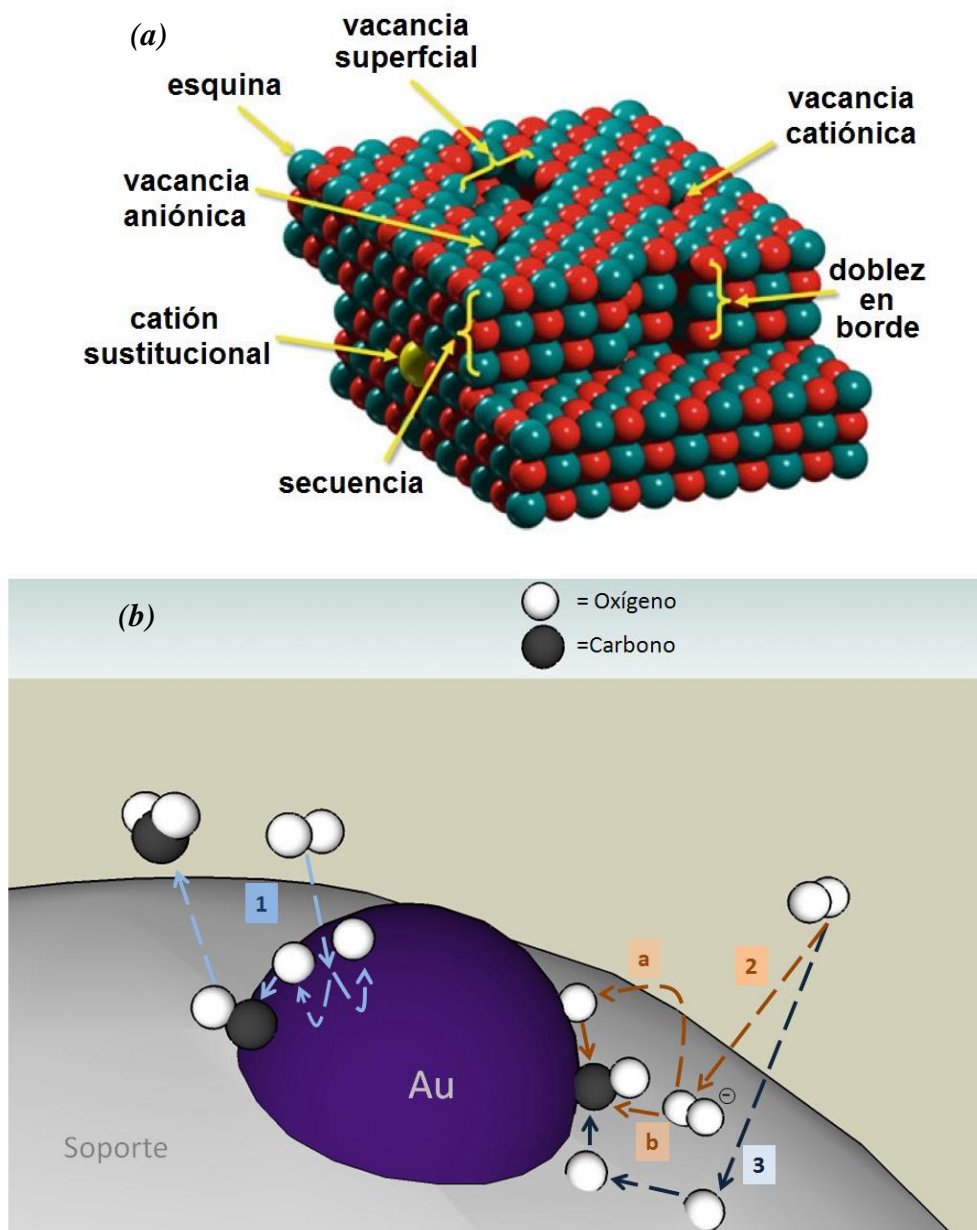
### 1.1.3. Química superficial del titanio

La quimisorción de piridina o alguna otra molécula prueba con carácter básico acoplada con FTIR es utilizada para probar la presencia y naturaleza de los sitios ácidos en este óxido metálico, Lewis y Brønsted específicamente. Las titanias son óxidos anfóteros altamente iónicos con una acidez de Lewis media, una basicidad significativa y una acidez Brønsted débil. Los grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$  superficiales de los polimorfos de  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo han sido objeto de varios estudios de IR [20]. Por lo que la caracterización de los materiales sintetizados en este proyecto a través de esta técnica, sería de gran utilidad para la identificación de la naturaleza de los sitios ácidos presentes en ellos.

## 1.2. Acidez superficial en catalizadores: fundamentos y aplicaciones.

### 1.2.1. Conceptos fundamentales, centros activos y sitios ácido-base en catalizadores.

La presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de reacciones intermedias, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de llevarse a cabo. Dentro de la catálisis heterogénea la actividad depende de la superficie expuesta del catalizador que está en contacto con los reactantes y que tiene las propiedades catalíticas necesarias para poder llevar a cabo la reacción, lo anterior puede definirse como la fase activa del catalizador. En 1926 Taylor sugirió que una reacción catalítica no se presenta en toda la superficie de la fase activa, sino que únicamente en ciertos sitios activos o centros activos, y se definen como el lugar donde ocurre la reacción catalítica y pueden visualizarse como átomos insaturados que existen en los sólidos; como son los bordes, esquinas, dislocaciones o irregularidades existentes en los nanocristales de la fase activa, Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Superficie expuesta y sitios activos sobre la superficie de materiales sólidos, (a) Esquema de un nanocrystal MgO, el cual exhibe defectos estructurales (secuencias, dobleces en bordes y esquinas) y defectos puntuales (vacancias catiónicas y aniónicas) a lo largo de las regiones planas. También se describe la presencia de un defecto composicional (catión sustitucional) [24]. (b) Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre los centros activos en el catalizador de oro en un soporte de óxido metálico [25].

En el caso de los materiales con redes iónicas o covalentes, la superficie es un defecto, las especies activas en los óxidos y los centros activos de metales o no metales generan insaturaciones en la superficie. Estos sitios deben estar asociados a energías libres muy altas y consecuentemente a ser muy inestables. Para estabilizar la superficie, ocurre el fenómeno de reconstrucción así como la reacción con moléculas del ambiente, es decir, agua y  $\text{CO}_2$ . Esto limitaría el número de centros insaturados coordinadamente y causaría la formación de nuevas especies superficiales tales como grupos hidroxilo y carbonatos superficiales. Sin embargo, los centros insaturados en la superficie pueden permanecer o generarse por la desorción de agua y  $\text{CO}_2$  bajo calentamiento. Como consecuencia de este fenómeno, la superficie de los óxidos sólidos puede estar constituida por las especies en la superficie, actuando como sitios básicos y cationes insaturados coordinadamente (la mayoría sobre las superficies iónicas) o grupos hidroxilos  $\text{OH}^-$  en la superficie (en ambas superficies covalentes o iónicas) actuando como sitios ácidos de Lewis y Brönsted respectivamente.

La superficie de un cristal está compuesta por planos que deben corresponder principalmente a las caras más estables, es decir, con pocos defectos superficiales, Figura 1.2.a. Sin embargo, para permitir la exposición de estas caras más estables, otras menos estables con mayores defectos superficiales deben ser expuestas y existir como insaturaciones en la superficie, esquinas y bordes de un cristal. Estos son los sitios más reactivos, donde existen cationes, aniones y especies insaturadas coordinadamente. De otra manera, estos sitios defectuosos también deberían ser los primeros neutralizados por la adsorción de las moléculas en fase gas y por el crecimiento de especies venenosas. En cualquier caso, es probable que los sitios con defecto tengan mayor actividad catalítica que los sitios con caras planas [2, 20].

Así, los óxidos metálicos son materiales ampliamente utilizados como catalizadores heterogéneos debido a que su carácter ácido-base puede ser modelado para satisfacer alguna aplicación particular con la incorporación de iones orgánicos o inorgánicos, incrementando estas insaturaciones denominadas sitios activos (ácidos, base o redox), además de que su área específica también puede ser mejorada .

### 1.2.2. Campo de estudio de las reacciones ácidas.

Los catalizadores sólidos ácidos han asumido gran importancia debido a su gran potencial de aplicación en la industria química, específicamente en la industria de refinación de petróleo [3, 4, 6, 26]. Los catalizadores líquidos súper-ácidos tales como HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> y BF<sub>3</sub>, los cuales son eficientes y selectivos a bajas temperaturas, no son rentables para tales procesos debido a los graves problemas de corrosión y su dificultad de separación de la corriente de los productos. Alúmina clorada, zeolitas modificadas (ZSM-5, Zeolita-Y, Mordenita, Mordenita-H) por intercambio iónico, heteropoliácidos (ácido tungstosfórico (TPA), H<sub>3</sub>O<sub>40</sub>PW<sub>12</sub>·xH<sub>2</sub>O, y ácido fosfomolibdico (PMA), H<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>P·xH<sub>2</sub>O), así como algunos catalizadores bifuncionales (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son ejemplos de catalizadores sólidos ácidos aplicados en los tipos procesos. Estos catalizadores presentan inconvenientes tales como alta temperatura de trabajo, regeneración continua de cloro y el uso de alta presión de hidrógeno [26, 27]. Por estas razones, las investigaciones actuales sobre catalizadores ácidos heterogéneos se han centrado en la síntesis de nuevos materiales que sean capaces de reemplazar a los catalizadores ácidos líquidos y a los sólidos halogenados. Los soportes a base de óxidos sulfatados tienen fuerte acidez y elevada actividad catalítica a bajas temperaturas en reacciones como la desintegración catalítica, alquilación e isomerización de parafinas ligeras [26, 28, 29].

Entre los catalizadores sólidos utilizados en los procesos industriales actuales se tienen: zeolitas (ZSM-5, Zeolita-Y, Mordenita, Mordenita-H), óxidos metálicos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) y óxidos complejos (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc), resinas de intercambio iónico, fosfatos, arcillas (caolín, arcillas pilareadas, bentonita, montmorillonita), enzimas inmovilizadas (asparatasa, nitrilasa, amilasa), sulfatos (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/SiO<sub>2</sub>) y carbonatos (Na/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), carburos (Mo<sub>2</sub>C, Ni-Mo<sub>2</sub>C), nitruros, sulfuros, polisiloxanos sulfonados, entre otros [4, 5].

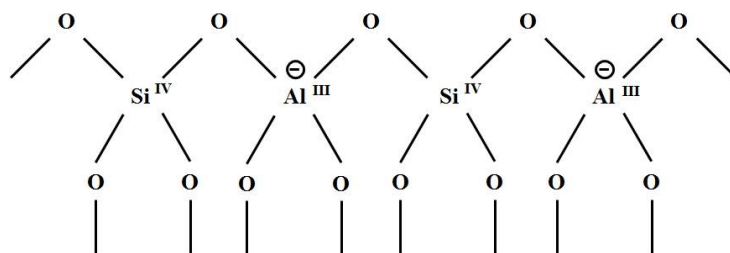
### 1.2.3. Acidez de sólidos.

El concepto de acidez superficial de sólidos se deriva originalmente para explicar la acción de superficies ácidas en reacciones catalíticas. Las superficies ácidas son conocidas por su capacidad para generar iones carbonio (carbocationes) superficiales. Mediante la adición de protones a una molécula de hidrocarburo insaturada. El primer mecanismo para la generación del ion carbonio requiere la existencia de sitios protonados, mientras que el segundo mecanismo debe ser posible sobre sitios aceptores de electrones.

Una descripción de la acidez superficial, requiere de la determinación de la naturaleza, la fuerza y el número de sitios ácidos. Un sólido ácido es capaz de transformar una molécula básica adsorbida en su ácido conjugado. En su más general definición un ácido es un aceptor de un par de electrones. Así que un sitio ácido de Brönsted transfiere un protón del sólido a la molécula adsorbida. Mientras que un sitio ácido de Lewis acepta un par de electrones de la molécula adsorbida y formar un enlace coordinado con la superficie [30].

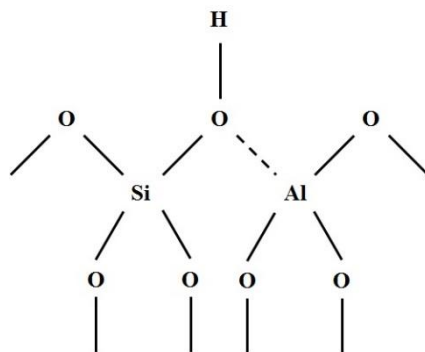
### 1.2.4. Naturaleza de la acidez superficial.

Los sitios ácidos de Brönsted en sólidos son generados cuando un catión trivalente, por ejemplo el aluminio  $\text{Al}^{3+}$  está presente en la coordinación tetraédrica con el oxígeno. Cuando todos los aniones de oxígeno tetraédricos se comparten entre dos cationes como silicio  $\text{Si}^{4+}$  y aluminio  $\text{Al}^{3+}$ , las cargas netas negativas se crean por cationes con cargas menores que 4; en el caso del aluminio en un aluminosilicato (Figura 1.3), uno de los oxígenos aporta un par electrónico con el aluminio enlazado y genera una insaturación y exceso de cargas negativas para el oxígeno dentro de su estructura [30]:



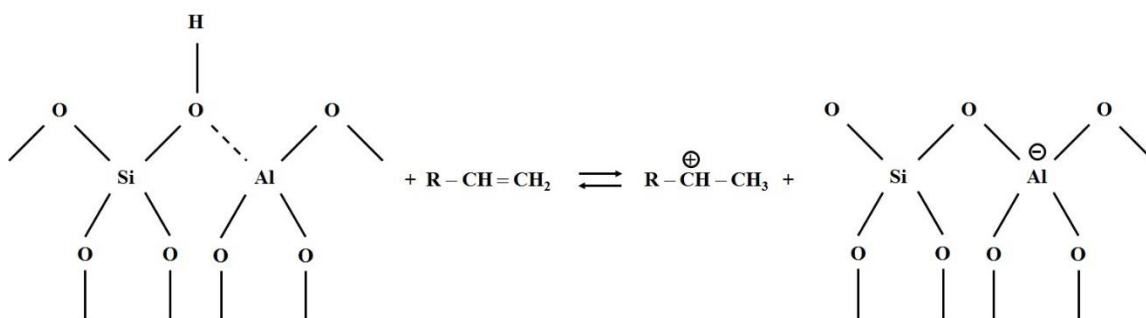
**Figura 1.3.** Cargas negativas en la estructura de un aluminosilicato [30].

Cuando el exceso de cargas negativas es compensado por protones  $H^{1+}$ , se forman los grupos silanoles ( $-SiOH$ ) como se muestra en la Figura 1.4:



**Figura 1.4.** Grupos silanoles formados por protonación de aluminosilicatos [30].

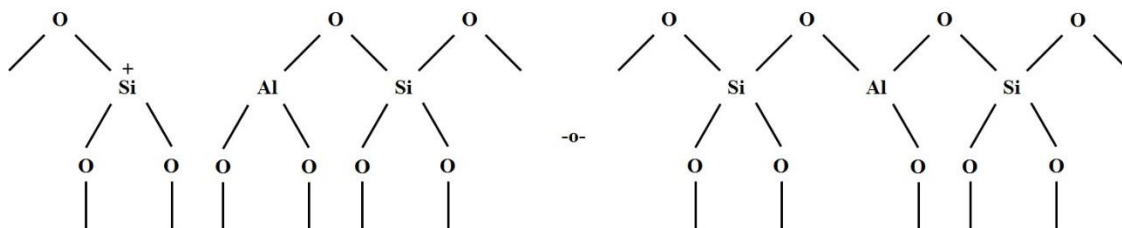
En tal estructura no existe un oxígeno trigonal; lo que se observa es que tanto el Si como el Al conservan su coordinación tetraédrica. Tras la interacción con una molécula básica (por ejemplo una olefina), se establece un equilibrio como se muestra en la Figura 1.5:



**Figura 1.5.** Interacción de un grupo silanol con una molécula básica y conservación de la coordinación tetraédrica para el Si y el Al en un aluminosilicato [30].

Dependiendo de la fuerza del sitio de Brönsted este equilibrio cambiará. Por lo que la acidez superficial es de carácter dinámico y dependerá de la naturaleza química tanto de la base adsorbida como del sólido. El proceso de sustitución isomórfico de catión tetravalente para un catión con menor valencia en la coordinación tetraédrica sólo puede ocurrir localmente en la superficie o puede ser un proceso en masa. Lo anterior ocurre en las zeolitas, las cuales son aluminosilicatos cristalinos con una composición homogénea, otro ejemplo de lo anterior se encuentra con sus homólogos amorfos, las silicoaminas.

Cuando son generados los sitios coordinados insaturados por algún mecanismo, los sitios ácidos de Lewis creados son capaces de aceptar electrones. Por ejemplo silica-aluminio, como se muestra en la Figura 1.6:



**Figura 1.6.** Sitios ácidos de Lewis en silica y aluminio [30].

De otra manera, los ácidos de Lewis  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  soportados sobre silica se comportan de la misma manera que en solución. Los cationes de zeolita que neutralizan las cargas en la red son también accesibles para reactantes básicos y pueden por lo tanto comportarse como sitios ácidos de Lewis [30].

### 1.2.5. Fuerza y número de sitios ácidos superficiales.

Generalmente un sólido ácido dado no tiene un tipo sencillo de sitios ácidos, pero normalmente muestra una mayor distribución de las fuerzas de los sitios ácidos. Esto puede ser el resultado de la no homogeneidad en la composición del sólido. Por otro lado, muchas de las veces se presentan dentro del mismo sólido tanto los sitios de Lewis como de Brönsted.

Un buen método de caracterización ácida debe permitir todas estas distinciones y caracterizaciones en una superficie en términos de la naturaleza, número y fuerza de los sitios ácidos. Ya que el último objetivo es caracterizar sólidos activos catalíticamente, las mediciones deberán realizarse lo más cerca posible a las condiciones catalíticas [30].

### 1.2.6. Técnicas de caracterización de superficies ácidas y básicas de sólidos.

Diferentes técnicas pueden ser utilizadas para estudiar la acidez y basicidad en la superficie de sólidos, ya sea en la interfase gas-sólido o en la interfase en la solución sólido-agua. Los detalles concernientes a las técnicas de caracterización se realizan a materiales y catalizadores o familias particulares de catalizadores tales como óxidos, zeolitas, sulfuros y catalizadores metálicos. La mayoría de las técnicas de caracterización en superficies son indirectas: se investigan la fuerza de adsorción o desorción de bases sobre sitios ácidos y de ácidos sobre sitios básicos [20, 31, 32, 33, 34]. Las técnicas de caracterización comúnmente empleadas se citan en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** *Técnicas de caracterización de acidez y basicidad en sólidos [20].*

<i>Técnicas de caracterización para acidez superficial.</i>	<i>Técnicas de caracterización para basicidad superficial.</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ TPD – Temperatura programada de desorción.</li> <li>➤ Titulación potenciométrica con un molécula básica.</li> <li>➤ FTIR – Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier.</li> <li>➤ Calorimetría.</li> <li>➤ RMN – Resonancia magnética nuclear (<math>^{15}\text{N}</math>, <math>^{31}\text{P}</math> y <math>^{13}\text{C}</math>).</li> <li>➤ Reacciones de prueba.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ TPD – Temperatura programada de desorción.</li> <li>➤ Titulación potenciométrica con una molécula ácida.</li> <li>➤ FTIR – Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier.</li> <li>➤ Microcalorimetría y calorimetría.</li> <li>➤ RMN – Resonancia magnética nuclear (<math>^1\text{H}</math> y <math>^{13}\text{C}</math>).</li> <li>➤ XPS – Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.</li> <li>➤ ESR – Resonancia spin electrón.</li> <li>➤ Reacciones de prueba.</li> </ul>

### 1.3. Antecedentes en la evaluación de óxidos metálicos como materiales sólidos ácidos.

Los resultados de algunos trabajos de investigación que a continuación se detallan, son referentes a la síntesis, caracterización y uso de catalizadores sólidos ácidos, los cuales ayudarán a entender el comportamiento catalítico del óxido de titanio como material propuesto para el presente proyecto de tesis.



### 1.3.1. Efecto del dopaje en óxido de titanio y otros óxidos metálicos sobre sus propiedades texturales, morfológicas y fisicoquímicas

Gran parte de las investigaciones realizadas al dióxido de titanio están enfocadas sobre el control de la contaminación en efluentes empleándolo en el campo de la fotocatalisis y contribuyendo en la eliminación de diversos tipos de contaminantes como azocompuestos, plaguicidas, fertilizantes, metales pesados, entre otros. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor utilizado como fotocatalizador, debido a las propiedades electrónicas que posee y a otras propiedades importantes tales como su estructura cristalina, morfología, área superficial, estabilidad química y térmica. Debido a las propiedades antes mencionadas y a su similitud con otros óxidos como el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), pudiera emplearse a este material como catalizador o soporte en diversas reacciones orgánicas.

El desarrollo científico y tecnológico de nuevos materiales ha llevado a los investigadores a la modificación del  $\text{TiO}_2$ , empleando una amplia gama de iones y especies químicas; Nosaka y col. 2005, prepararon fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con nitrógeno (N), partiendo de dióxidos de titanio comerciales y varias fuentes de N como urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , clorhidrato de guanidina  $\text{CH}_6\text{ClN}_3$  y carbonato de guanidina  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_6\text{H}_2\text{CO}_3$  calcinando a 350, 450 y 550 °C durante 0.5, 1.0 y 5.0 h, respectivamente. Observaron que la incorporación de N como agente dopante sobre el catalizador comercial ST-01, contribuyó en la estabilización de la fase anatasa, presentando partículas de menor tamaño. Al evaluar los fotocatalizadores dopados con diferentes fuentes de N tratados a 450 °C, observaron mayor absorción y respuesta a luz visible para los materiales dopados con carbonato de guanidina. Mediante la formación fotocatalítica de acetona a partir de la degradación del 2-propanol, observaron que la actividad fotocatalítica disminuye con el tiempo de irradiación, lo que indica que la superficie del fotocatalizador dopado con N se cubre con algún subproducto o que el átomo de nitrógeno dopado se libera de la estructura del  $\text{TiO}_2$  [35].

Wang y col. 2006, estudiaron la influencia del dopaje con hierro sobre la estructura porosa de la titania. Observaron que el ordenamiento de la estructura porosa y la estabilidad

térmica se mejoran con la incorporación de ion hierro en la estructura del TiO<sub>2</sub>. Adicionalmente por isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, observaron una mayor área específica y una distribución de poro más uniforme, SBET de 418 m<sup>2</sup>/g y dp de 3.82 nm respectivamente [36].

Seabra y col. 2011, prepararon óxido de titanio por el método sol-gel y lo modificaron con zinc (Zn) y hierro (Fe), los materiales se calcinaron a 500 °C por 24 h. Observaron que la titania pura presentó como estructura cristalina predominante a la fase anatasa con trazas de la fase de rutilo, la presencia de Zn o Fe inhibió la formación de rutilo, presentando solo la fase anatasa en los cristales de óxido de titanio dopados. El óxido de titanio sin dopar consiste en una mezcla polidispersa de partículas pequeñas (20-40 nm) y granos gruesos (300-500 nm), mientras que el óxido titanio dopado es mucho más uniforme en tamaño y está compuesta de partículas menores que 40 nm. Se observó la tendencia a aglomeración en las titanias dopadas con Fe [37].

### 1.3.2. **Determinación de las propiedades ácidas en el óxido de titanio y otros óxidos metálicos.**

García y col. 2008, estudiaron la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina para la cuantificación de sitios ácidos y la distribución de la fuerza ácida en sólidos heterogéneos, evaluando diferentes soportes catalíticos dentro los cuales a algunos se le modificó su acidez por pretratamiento, ya sea por intercambio iónico o variando el flujo de gas reductor en el método de TPR (temperatura programada de reducción). Observaron que el tratamiento en la estructura de la mordenita sódica Na<sub>8</sub>(Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>) · 24 H<sub>2</sub>O con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) causó un cambio en la fuerza y en la concentración de los sitios ácidos, haciéndolos adecuados para llevar a cabo reacciones donde se requieran sitios ácidos fuertes. Además, observaron que el flujo de gas reductor 660 y 8 mL/min (gas carburizante CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> para el carburo de vanadio CV y NH<sub>3</sub> para nitruro de vanadio NV, respectivamente) tuvo un marcado efecto sobre la fuerza ácida de los sitios ácidos que se generan en los materiales; observando sitios ácidos muy débiles para el material con flujo elevado de carburización y sitios ácidos fuertes para el material con menor flujo; observaron también una mayor

distribución de sitios ácidos fuertes para las especies que contienen N (NV) con respecto al material de C (CV) preparados con flujos de gas de 660 mL/min [38].

Osiglio y Blanco 2012, prepararon y caracterizaron zirconia boratada B-ZrO<sub>2</sub> por método micelar y calcinación a 320 °C, agregando agentes formadores de poros durante la síntesis (glucosa C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> o PEG “polietilenglicol H-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH” de diferente peso molecular) y ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) mayor área específica para las zirconias boratadas. El uso de PEG como un agente formador de poros dio resultados eficientes, mejorando tanto las propiedades texturales como las propiedades ácidas de los materiales. Mediante titulación potenciométrica con n-butilamina se observó la presencia de sitios ácidos débiles y muy escasos sitios ácidos fuertes para los materiales preparados solo con agentes formadores de poros, mientras que las zirconias boratadas presentaron un incremento en su área superficial y sitios ácidos muy fuertes, aumentando su fuerza ácida con respecto a los materiales para los cuales se empleó solo glucosa y PEG. Estos materiales sintetizados presentaron propiedades adecuadas para ser utilizados como soportes catalíticos o catalizadores en reacciones ácidas [8].

Pizzio y col. 2005, sintetizaron dióxido de titanio mesoporoso vía sol-gel utilizando como precursor isopropóxido de titanio, etanol y urea como agente formador de poros; la concentración obtenida de los materiales finales fue de 10 y 30 %, y se calcinaron a 100, 200, 300 y 400 °C durante 24 h, evaluando las características ácidas de las muestras por TPD–Piridina (Termodesorción Programada de Piridina, determinados por la cantidad de piridina adsorbida de las curvas del análisis termogravimétrico (TG), por Adsorción de Piridina–DRIFTS (espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia difusa), y las propiedades texturales de estos materiales. Mediante los análisis de los espectros DRIFTS-adsorción de piridina realizados a las muestras, se observó la presencia de las bandas adscritas a la adsorción de piridina sobre los sitios ácidos de Lewis (1144-1146, 1220-1222, 1439-1441, 1586-1589 cm<sup>-1</sup>). Observaron que de acuerdo a las mediciones del perfil TG, la acidez estimada a partir de la cantidad total de piridina adsorbida disminuyó con respecto al incrementó en la temperatura de calcinación en la síntesis de los materiales, siendo más alta en los materiales sintetizados a 100 °C, y más baja para los materiales sintetizados

a 400 °C. Los análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) mostraron picos endotérmicos entre 50-52 °C en promedio asociados a agua fisisorbida y entre 305-370 °C en promedio atribuidos a la deshidroxilación en la superficie de la titania. Además, observaron que el área específica de las muestras de titania, depende de la concentración de urea utilizada en la síntesis y disminuye con el incremento en la temperatura de calcinación, tanto el área superficial como el diámetro de poro fueron determinados por fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET, con valores en el rango 334-124 m<sup>2</sup>/g y 3.6-6.5 nm respectivamente, estas propiedades hacen que los materiales sean adecuados para ser utilizados como soporte de heteropoliácidos, los cuales son muy atractivos para muchos procesos en reemplazo de los catalizadores líquidos convencionales [39].

Esteban y col. 2013, reportaron la síntesis de óxido de titanio puro (TiO<sub>2</sub>) y sulfatado (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>) obtenidos por hidrólisis térmica de tetracloruro de titanio TiCl<sub>4</sub> y calcinación a 400 °C. Por TGA, observaron el perfil térmico en tres etapas: la primera de temperatura ambiente a 200 °C, eliminación de agua fisisorbida y cloruro de amonio NH<sub>4</sub>Cl remanentes del material de síntesis; la segunda de 200-350 °C, combustión de los agentes estructurales hidroxi-propil-celulosa HPC y la deshidroxilación parcial del hidróxido de titanio Ti(OH)<sub>4</sub> y la transformación fase amorfa a una estructura cristalina; la tercera de 350-700 °C, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub> se asocia con la eliminación de iones sulfato a 500 °C. Mediante los patrones de difracción de rayos X, observaron que el óxido de titanio puro está constituido de una mezcla de las estructuras cristalinas anatasa, rutilo y trazas de brookita; mientras que la incorporación de iones sulfato SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dentro de la estructura del óxido de titanio causó un efecto de estabilización de la fase anatasa, inhibiendo la formación de la fase rutilo y coexistiendo trazas de brookita en la estructura del material; la presencia de iones sulfato mejoró la acidez del óxido de titanio, lo que sugiere la posibilidad de usar estos materiales en aplicaciones de campo en reacciones ácidas para la degradación de compuestos orgánicos [40].

Los antecedentes mostrados indican que los óxidos metálicos como la zirconia y titania mejoran las propiedades ácidas y texturales con la introducción de modificadores metálicos e inorgánicos; lo cual abre la posibilidad de contribuir en el campo de materiales ácidos mediante la adición de boro en dióxido de titanio, así como estudiar el efecto del mismo sobre las propiedades ácidas, texturales y estructurales. Por otra parte, tanto la adición de boro como hierro estabilizan la fase activa anatasa e inhiben o minimizan la formación de las estructuras rutilo y brookita no deseables. Otra característica de relevancia, observada con la adición de metales como hierro o zinc en la estructura del óxido de titanio, es que proporciona un mayor ordenamiento en la estructura porosa y por ende una mayor resistencia mecánica y térmica es estos materiales catalíticos.

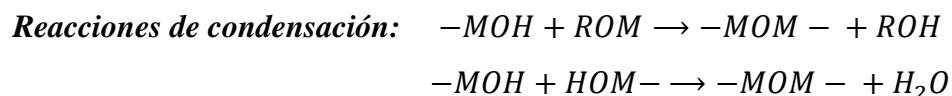
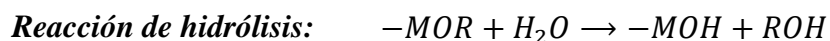
## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales catalíticos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) puro y modificados se sintetizaron a partir del precursor de hidróxido de titanio Ti(OH)<sub>4</sub> obtenido por el método sol-gel convencional y se modificaron con boro y fierro empleando para la dispersión de estos agentes agitación magnética y ultrasonido sobre la estructura del Ti(OH)<sub>4</sub> para su posterior calcinación, a continuación se describen brevemente estos métodos de síntesis.

### 2.1. Metodología Sol-Gel

El método sol-gel ha llegado ser una ruta conveniente para la síntesis de nanopartículas utilizando varios precursores tales como sales y alcóxidos metálicos. El cual ha sido ampliamente utilizado en los campos de ciencia de materiales, ingeniería de cerámicos y especialmente en la preparación de catalizadores [41]. Este método ha demostrado ser flexible, económico y menos complejo en comparación con las rutas convencionales para la síntesis de nanopartículas a temperaturas y presiones relativamente bajas [42].

El método sol-gel es una herramienta versátil para la preparación y comprensión de materiales catalíticos, debido a que este método nos permite el control sobre las propiedades estructurales y químicas del producto sol-gel, además nos ayuda a diseñar y estudiar sistemáticamente los efectos de la composición, homogeneidad, fases y estructura porosa sobre el rendimiento catalítico. La preparación de materiales por el método sol-gel puede hacerse con una amplia variedad de precursores, aunque la mayoría de los resultados de la literatura se basan en la ruta de un alcóxido. Con un alcóxido como material de partida (M(OR)<sub>n</sub>), la química en el método sol-gel puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones [43]:



La etapa inicial de este proceso es convertir los monómeros o material inicial en un sol, es decir, una solución coloidal la cual es el precursor para la formación de un gel. Esta descripción de la química en el método sol-gel identifica dos ideas claves. Primero, se forma un gel debido a la condensación de especies parcialmente hidrolizadas en una red polimérica. En segundo lugar, cualquier factor (tipo de precursor, disolvente, contenido de agua, contenido de ácido o base, concentración de precursores y temperatura) que afecte a una o a ambas de estas reacciones es probable que repercuta en las propiedades del gel inicial y en las propiedades del material en las etapas de procesamiento subsecuentes [41, 43].

Como siguiente etapa se produce la sedimentación, cuyo método más simple es dar tiempo para que esta se produzca y luego vaciar el líquido remanente. La centrifugación también se puede utilizar para acelerar el proceso de separación de fases. La eliminación de la fase líquida remanente (solvente) requiere un proceso de secado, que suele ir acompañado de una importante cantidad de encogimiento y densificación. La velocidad a la que se puede eliminar el disolvente se determina en última instancia por la distribución de la porosidad en el gel. La última microestructura del componente final estará fuertemente influenciada por los cambios impuestos en la plantilla estructural, durante esta fase del proceso, es necesario un tratamiento térmico o un proceso de calcinación, para favorecer una mayor condensación y mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad estructural mediante la sinterización final, la densificación y el crecimiento del grano [41].

Adicionalmente, el método sol-gel ha encontrado aplicación en el desarrollo de materiales catalíticos tales como el dióxido de titanio, donde esta ruta de síntesis se ha enfocado en elevar la actividad fotocatalítica y el área superficial del  $\text{TiO}_2$ , realizando el dopaje con metales, no-metales y acoplándolo con otros soportes dentro de este método de síntesis [2, 41].

## **2.2. Efectos del ultrasonido (US) en la preparación de catalizadores**

La sonoquímica o aplicación de potencia ultrasónica a los procesos químicos ha tenido gran desarrollo dentro de diversas investigaciones en los últimos años, empleando el

ultrasonido (US) como un método para la producción de nanopartículas de óxidos mediante los procesos de cavitación hidrodinámica y la co-precipitación de los componentes de los óxidos metálicos. El uso de US juega un papel muy importante en la generación de cavitación en un medio, es decir, en la formación, crecimiento y colapso de millones de burbujas de vapor microscópicas en el líquido. El colapso o implosión de estas cavidades crea altas temperaturas locales, aproximadamente entre 5000-10000 K y una presión de 1000-2000 atm, resultando puntos calientes localizados con tiempos de vida cortos dentro del fluido frío [44]. Un gran número de óxidos metálicos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , entre otros, han sido preparados por un método combinado que involucra irradiación ultrasónica y el método sol-gel. Se ha reportado que el uso de US sobre el método sol-gel mejora la velocidad de hidrólisis y las ondas de choque pueden inducir cambios morfológicos inusuales en los óxidos metálicos. Las ventajas del uso de US sobre los métodos convencionales incluyen distribuciones de tamaño de poro más uniformes, mayor dispersión de nanopartículas, mayor área superficial, tiempos de reacción más cortos, mejora la estabilidad térmica, la pureza de la fase cristalina y la actividad catalítica. Por otro lado, la preparación de óxidos metálicos empleando US se ha extendido a la síntesis de materiales mesoporosos, con diámetros de poro entre 2-50 nm [44, 45].

### 2.3. Químicos

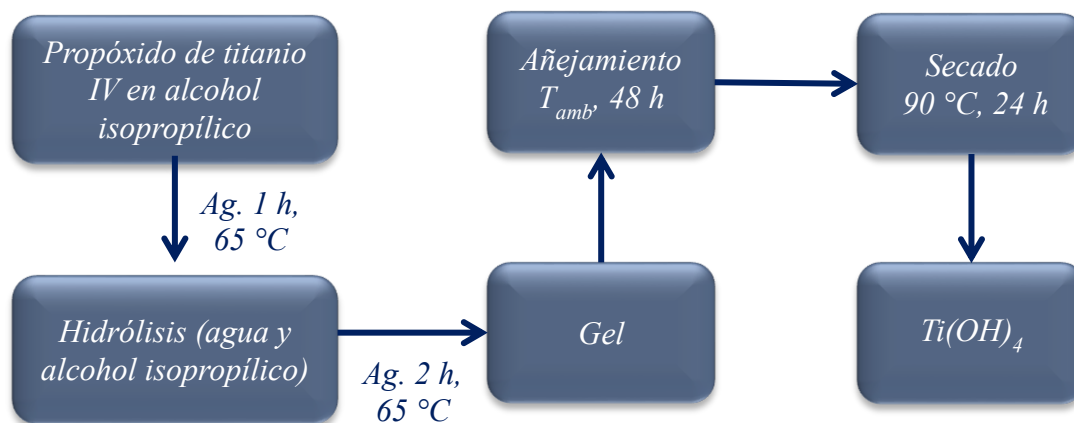
Los reactivos utilizados para la síntesis de los precursores de hidróxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  fueron los siguientes: propóxido de titanio IV [ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Sigma-Aldrich, 98%], alcohol isopropílico ACS [ $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , Vetec, 99.5%], ácido bórico [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Técnica Química, 99.5%], nitrato férrico nona hidratado ACS [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Fermont, 98.2%] y agua bidestilada [ $\text{H}_2\text{O}$ , Quimicron].



## 2.4. Preparación de los materiales catalíticos de dióxido de titanio puro y modificado

### 2.4.1. Preparación de hidróxido de titanio $\text{Ti}(\text{OH})_4$ vía sol-gel convencional

El  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  se preparó vía sol-gel utilizando las relaciones molares establecidas en alcohol/alcóxido 9:1 y agua/alcóxido 6:1. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte a fin de mantenerlos libres de humedad. En un reactor de doble fondo y cuatro bocas se agregaron las cantidades requeridas de propóxido de titanio IV (material precursor) en alcohol isopropílico (solvente), manteniendo el sistema de síntesis bajo reflujo y en agitación constante a una temperatura de  $65\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Una vez homogenizada la solución, se llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación adicionando gota a gota (2 mL/min) una solución agua/alcohol, manteniendo las condiciones de síntesis por 2 h. El gel obtenido se añejó 48 h a temperatura ambiente y, posteriormente, el solvente excedente se evaporó y la muestra se secó en una estufa a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. La Figura 2.1 muestra el proceso antes descrito para la preparación de hidróxido de titanio.



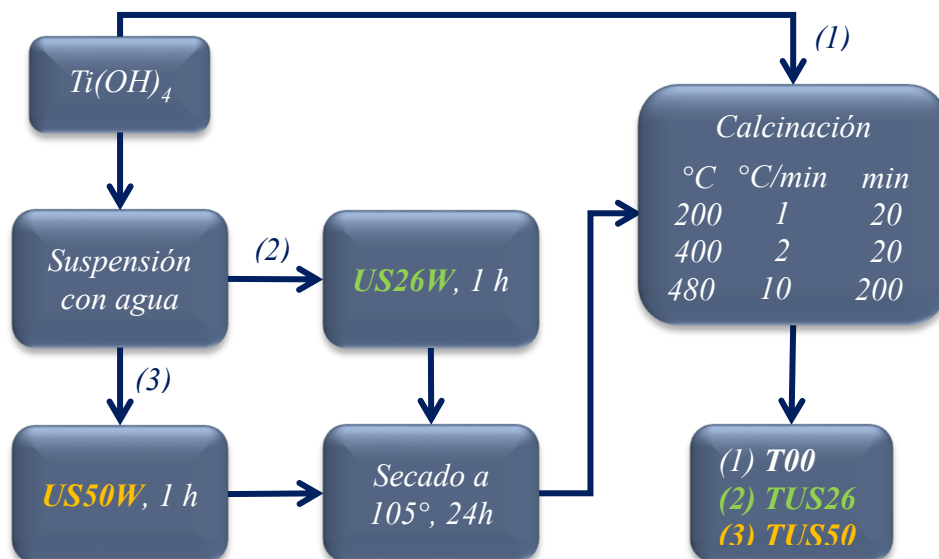
**Figura 2.1.** Síntesis sol-gel de hidróxido de titanio.

A continuación se describe la preparación de los óxidos de titanio puro, modificados por dispersión con ultrasonido (US) con dos diferentes potencias 26 y 50 W, e impregnados con 2 % en peso de boro y 1 % en peso de hierro de acuerdo a los métodos de dispersión con agitación magnética (AG) y US con 26 y 50 W. Obteniendo así, diversos materiales modificados.

### 2.4.2. Óxidos de titanio puro y sonicados a 26 y 50 W.

Una porción de hidróxido de titanio se calcinó en tres etapas en una mufla en atmósfera estática de  $T_{\text{amb}}-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 20 min,  $T_{\text{amb}}-400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 20 min y  $T_{\text{amb}}-480\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 200 min, con velocidades de calentamiento de 1, 2 y  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente. El dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  puro obtenido se denominó **T00**.

Otras porciones de hidróxido de titanio se agregaron en agua, estas suspensiones se dispersaron con US por 1 h (4 ciclos de 15 min) con dos diferentes potencias 26 y 50 W, empleando un equipo ultrasónico Hielscher UP200Ht (200 watts, 26 kHz) y utilizando un baño frío con recirculación para el control de temperatura. Los hidróxidos de titanio sonicados se secaron a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h, se molieron y posteriormente se calcinaron de acuerdo con la metodología descrita para el material puro. Los óxidos de titanio  $\text{TiO}_2$  sonicados resultantes se nombraron como **TUS26** y **TUS50** en relación al método y potencia de dispersión ultrasónica. La Figura 2.2 muestra el proceso de oxidación del hidróxido de titanio para la preparación de los materiales sólidos de óxido de titanio **T00**, **TUS26** y **TUS50**.



**Figura 2.2.** Síntesis de óxidos de titanio: puro y sonicados a 26 y 50 W.

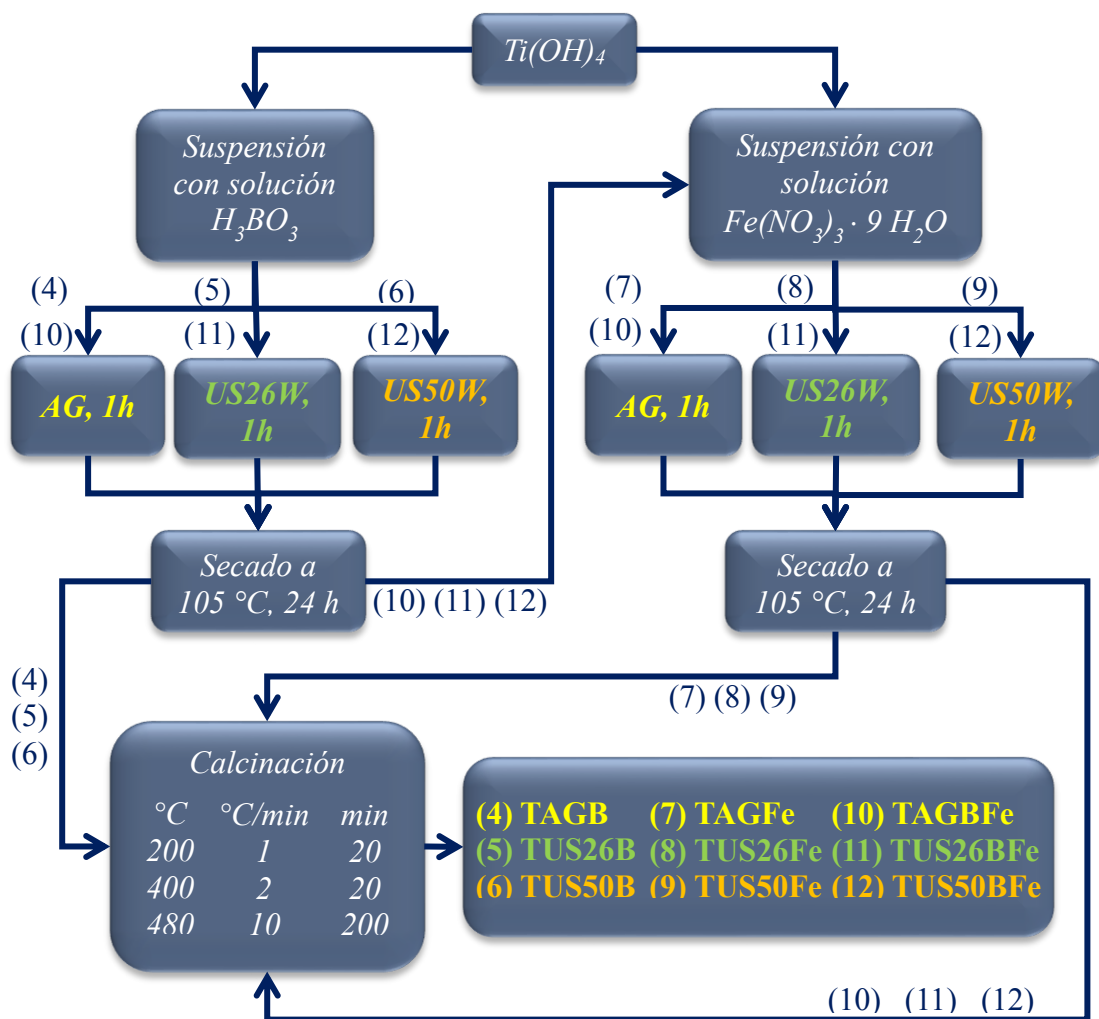
### 2.4.3. Óxidos de titanio modificados con boro y/o hierro utilizando dos métodos de dispersión agitación magnética y ultrasonido con dos diferentes potencias 26 y 50 W

Los polvos modificados se sintetizaron impregnando el  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  con soluciones de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y/o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en la cantidad requerida para obtener en los soportes 2 % en peso de B y 1 % en peso de Fe, empleando en cada caso agitación magnética o ultrasonido con dos diferentes potencias 26 y 50 W por 1 h (de acuerdo al método descrito para los materiales **TUS26** y **TUS50**), estos materiales se secaron a 105 °C por 24 h, se molieron y posteriormente se calcinaron de acuerdo con la metodología descrita para el material puro. Los materiales obtenidos fueron nombrados tomando en consideración el método de dispersión y el material con el que se modificó la estructura del  $\text{TiO}_2$ : **TAGB**, **TAGFe**, **TAGBFe**, **TUS26B**, **TUS26Fe**, **TUS26BFe**, **TUS50B**, **TUS50Fe** y **TUS50BFe**. La Figura 2.3 muestra el proceso de preparación de los materiales sólidos de óxido de titanio modificados con B y/o Fe.

La nomenclatura descrita en la Tabla 2.1, identifica a los materiales sintetizados de acuerdo a los dos métodos de impregnación por agitación magnética y ultrasonido (26 y 50 W) y a su modificación con boro y/o hierro.

**Tabla 2.1.** Nomenclatura de los materiales de óxido de titanio sintetizados.

Material	Método de impregnación	Modificado con B	Modificado con Fe
T00	—	—	—
TUS26	Ultrasonido 26W	—	—
TUS50	Ultrasonido 50 W	—	—
TAGB	Agitación magnética	✓	—
TUS26B	Ultrasonido 26W	✓	—
TUS50B	Ultrasonido 50 W	✓	—
TAGFe	Agitación magnética	—	✓
TUS26Fe	Ultrasonido 26W	—	✓
TUS50Fe	Ultrasonido 50 W	—	✓
TAGBFe	Agitación magnética	✓	✓
TUS26BFe	Ultrasonido 26W	✓	✓
TUS50BFe	Ultrasonido 50 W	✓	✓



**Figura 2.3.** Óxidos de titanio modificados con boro y/o hierro utilizando dos métodos de impregnación: agitación magnética y ultrasonido con dos diferentes potencias 26 y 50 W. TAGB, TAGFe, TAGBFe, TUS26B, TUS26Fe, TUS26BFe, TUS50B, TUS50Fe y TUS50BFe.

## 2.5. Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados se estudiaron empleando diferentes métodos de análisis con el objetivo de conocer sus propiedades ácido-base, cristalinas y texturales; así como su morfología y composición química. A continuación se describen brevemente cada una de las técnicas realizadas, y se indican las condiciones aplicadas en cada caso.

### 2.5.1. Análisis Térmico (TGA– DTA)

Las técnicas del análisis térmico son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se miden en función de la temperatura [24, 46]. Estos métodos proporcionan principalmente información tal como la descomposición de los materiales precursores, la temperatura de estabilización de la estructura cristalina y las transiciones de fase presentes en un material catalítico mientras que la muestra se somete a calentamiento; por lo general a una velocidad de calentamiento lineal.

En este trabajo se emplearon las técnicas de análisis TGA y DTA, utilizando un analizador térmico simultáneo TA Instruments TGA SDT Q600. Las muestras de los materiales precursores de hidróxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  puro, dispersados con agitación magnética y ultrasonido a 26 y 50 W y modificados con boro y/o hierro se analizaron en el intervalo de temperatura ambiente hasta 1000 °C bajo flujo de aire (100 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, empleando una masa de muestra de aproximadamente 12-15 mg.

### 2.5.2. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el difractograma de XRD es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito, entre otros [46].

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados se obtuvieron en un Difractómetro de Rayos X, marca Bruker, modelo D8 Discover, el cual utilizó radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.154060$  nm), las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo 20-80 ° en la escala 2 $\theta$ , con pasos de 0.04°. El tamaño de cristalito fue determinado por la relación de Debye-Scherrer [40], la cual se expresa en la ecuación 2.1:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Donde D es el tamaño del cristalito expresado en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada en nm,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en radianes y  $\beta$  es el ancho del pico máximo de difracción a la altura media (FWHM) en radianes.

### 2.5.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es utilizada para determinar las estructuras moleculares y las composiciones de los materiales orgánicos e inorgánicos. Cuando un haz intenso de luz monocromática choca con un material, la dispersión de luz puede ocurrir en todas direcciones; es decir, muchas colisiones son elásticas con la frecuencia de la luz dispersada ( $\nu$ ) siendo la misma que la de la luz original ( $\nu_0$ ). Este efecto es conocido como dispersión de Rayleigh. Otro tipo de dispersión que puede ocurrir simultáneamente con la dispersión de Rayleigh se conoce como efecto Raman. El efecto Raman surge cuando un haz de intensa radiación monocromática pasa a través de una muestra que contiene moléculas que experimentan un cambio en la polarizabilidad molecular a medida que vibran. En otras palabras, la nube de electrones de la molécula debe deformarse más fácilmente en un extremo de la vibración que en el otro extremo. En contraste, en la región infrarroja la vibración debe causar un cambio permanente en el momento dipolar de la molécula [46].

Las espectroscopias Raman en correlación con los patrones de difracción de rayos X fueron esenciales en la identificación de las estructuras cristalinas presentes en los materiales catalíticos sintetizados y de las especies o agentes empleados en la modificación de estos materiales sólidos. Las medidas Micro Raman de los materiales sintetizados se obtuvieron

espectrómetro marca Horiba-Jobin Yvon, modelo LabRAM-HR, con un láser de He-Ne en 632.8 nm.

#### 2.5.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de caracterización permite identificar sustancias a partir de su espectro de absorción infrarrojo ya que las moléculas tienen frecuencias específicas las cuales están asociadas directamente con sus movimientos rotacionales y vibracionales. La absorción infrarroja resulta de cambios en el estado vibracional y rotacional de un enlace molecular.

Los espectros de infrarrojo (FTIR) de los materiales catalíticos reportados en la presente investigación se registraron en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, con pastillas transparentes de KBr. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 16 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Antes del análisis, un espectro background se registró usando una pastilla de KBr con el mismo espesor que aquellas conteniendo muestra.

#### 2.5.5. Fisisorción de nitrógeno

Un procedimiento estandarizado para estimar el área superficial de un catalizador y para caracterizar su textura porosa se basa en las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a la temperatura de ebullición 77 K (-196 °C). Cada molécula de  $\text{N}_2$  adsorbida ocupa un área de la superficie comparable a su área de sección transversal (16.2  $\text{Å}^2$ ). Mediante la medición del número de moléculas de  $\text{N}_2$  adsorbidas que cubre a la monocapa, se puede calcular el área superficial, el volumen y la distribución de tamaño de poro [47, 48].

En este trabajo, las propiedades texturales de los catalizadores se evaluaron por fisisorción de nitrógeno en un equipo Quantachrome modelo Autosorb iQ AG. Previamente al análisis las muestras se desgasificaron durante 2 h a 300 °C. La determinación del área específica de los materiales sintetizados se obtuvo por el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) utilizando la rama de adsorción en el rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.05 a 0.30.

Por otro lado, la distribución del tamaño y el volumen de poro se determinaron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), empleando la rama de desorción en el rango de presión relativa entre 0.4-0.99. Además, mediante el ciclo de histéresis (ruta de adsorción-desorción) se determinó el tipo de porosidad presente en los materiales evaluados.

#### 2.5.6. Microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica empleada para la caracterización de la superficie de un material, proporcionando imágenes de la morfología externa. Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido y se almacena en una computadora donde en última instancia se convierte en una imagen. Por otro lado, la espectroscopia de energía dispersiva (EDS), proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que son detectados. El espectro de EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los elementos presentes en el material [46].

Para este trabajo de investigación, estas técnicas de caracterización se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7100F operando en modo SEM y GB-LOW a 2.0 y 20 KeV.

#### 2.5.7. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)

En esta técnica de caracterización el potencial de electrodo inicial E, indica la máxima fuerza ácida (MFA) en mV de los sitios ácidos superficiales y el punto final de la valoración indica la concentración total de los sitios ácidos (meq de n-BTA/g-catalizador). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos [8, 49, 50]:



**Tabla 2.2.** Rangos de acidez según el valor del potencial de electrodo en una titulación potenciométrica [49, 50].

Rango	Fuerza del sitio ácido
$E > 100$ mV	Sitio ácido muy fuerte
$0 < E < 100$ mV	Sitio ácido fuerte
$-100 < E < 0$ mV	Sitio ácido débil
$E < -100$ mV	Sitio ácido muy débil

Así, esta técnica permite determinar la acidez superficial (fuerza y cantidad de sitios ácidos) presente en los materiales sólidos sintetizados mediante los cambios en el potencial del electrodo registrados por la adición de una cantidad de titulante básico con una concentración conocida (n-BTA), como un indicador de las propiedades ácidas de las partículas de catalizador suspendidas.

La técnica consiste en suspender aproximadamente 100 mg de muestra en 50 mL de acetonitrilo, titular con un volumen inicial de 0.05 mL de una solución 0.025 M de n-BTA ( $C_4H_{11}N$ , Sigma-Aldrich, 99.5%) en acetonitrilo ( $C_2H_3N$ , Sigma-Aldrich, 99.8%) y mantenerlo en agitación vigorosa por 3 h, para posteriormente registrar el potencial de electrodo (mV) como la máxima fuerza ácida de la muestra (MFA) y continuar la titulación con la solución de n-BTA a razón de 0.05 mL/min, registrando el potencial de electrodo hasta alcanzar la neutralización de los sitios ácidos. Para realizar la valoración de los catalizadores sintetizados se utilizó un potenciómetro Thermo Scientific modelo Orion 2-Star.

#### 2.5.8. Adsorción de piridina acoplada con espectroscopia de infrarrojo (FTIR de piridina)

Esta técnica de caracterización permite determinar la naturaleza, fuerza y cantidad de sitios ácidos superficiales mediante las bandas de las vibraciones típicas de las moléculas modelo (piridina) adsorbidas sobre la superficie del catalizador, visibles en el espectro infrarrojo. Por lo que la acidez es un factor clave para determinar la actividad catalítica de estos materiales sólidos. La región de vibración comprendida entre los  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$  proporciona información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido [33].

La naturaleza de los sitios ácidos, Lewis y Brönsted se determinaron utilizando adsorción de piridina, la piridina adsorbida como molécula modelo fue registrada en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Shimadzu modelo IR Tracer-100, empleando pastillas del material catalítico de interés, las mediciones fueron evaluadas en el rango  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$  utilizando 35 barridos. Para el análisis, las muestras recibieron un pretratamiento el cual consistió en llevarlas de temperatura ambiente hasta  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un tiempo de 50 min, empleando condiciones de vacío. Posteriormente, se inyectaron aproximadamente  $10\text{ }\mu\text{L}$  de piridina a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de un descenso en la temperatura hasta  $30^{\circ}\text{C}$ , donde las muestras fueron registradas. Por último, se llevó a cabo la desorción y monitoreo de la piridina a diferentes temperaturas  $100$ ,  $200$  y  $300^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.5.9. Termodesorción programada de una molécula prueba (TPD de n-BTA)

La termodesorción programada de una molécula modelo es un método utilizado para medir las propiedades ácidas o básicas de las superficies de los catalizadores. En este procedimiento la muestra es sujeta a un calentamiento a temperatura programada y la molécula modelo pre-adsorbida es progresivamente desorbida. La velocidad de desorción aumenta con el incremento de temperatura, pasa a través de un máximo, y finalmente vuelve a cero a medida que el adsorbato se elimina de la superficie [24]. La molécula modelo a emplear para la determinación de acidez superficial en este trabajo experimental es la n-butilamina (n-BTA).

La técnica de TPD de n-BTA es de fácil aplicación y bajo costo, la cual proporciona información sobre la fuerza, cantidad de sitios ácidos y acidez total en función de la temperatura. Para el desarrollo de esta técnica de caracterización,  $50\text{ mg}$  de muestra del material catalítico de interés se colocaron en un reactor de vidrio de lecho fijo en forma de “U”, a la cual para su activación se le hizo pasar nitrógeno con un flujo de  $30\text{ mL/min}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se hizo pasar a través de la muestra contenida en el reactor una corriente de nitrógeno con n-BTA saturada, con la finalidad de realizar la adsorción de la amina sobre la superficie del catalizador, con un flujo

de 30 mL/min a 100 °C por 1h. Finalmente, la muestra se lavó con nitrógeno para remover la n-BTA adsorbida físicamente. La desorción de la n-BTA se cuantificó por medio de análisis térmico (TGA-DTG), relacionando la pérdida de peso con la desorción de la n-BTA sobre la superficie del catalizador cuando la muestra se sometió a una elevación lineal de temperatura (flujo de 100 mL/min de N<sub>2</sub> y una rampa de calentamiento de 10 °C/min).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

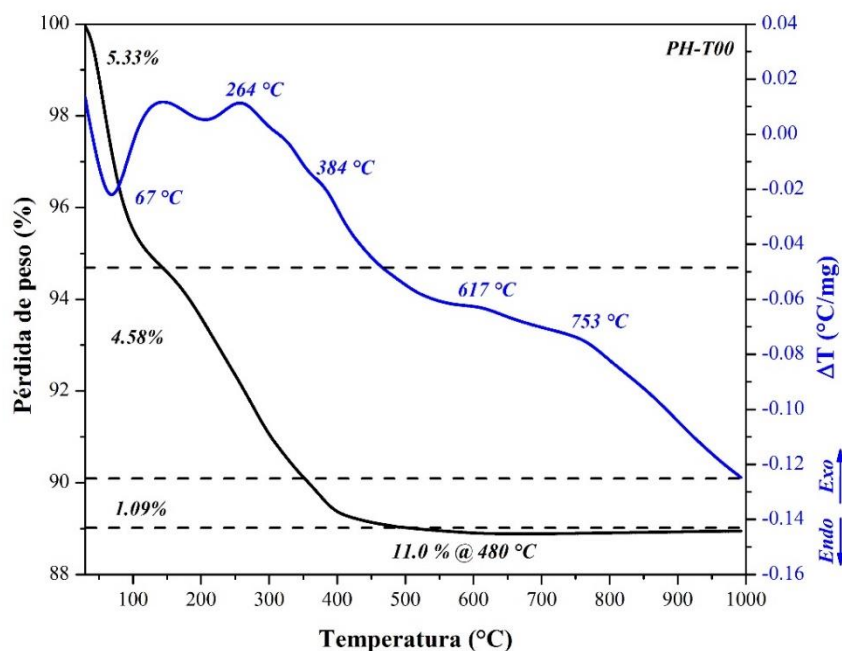
Los resultados de las técnicas de caracterización para conocer las propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas de los materiales sintetizados, se describen en este capítulo. El conocimiento de estas propiedades en los catalizadores es de alta relevancia en el campo de la catálisis heterogénea, dado que la actividad catalítica de estos materiales es una función de dichas propiedades.

#### 3.1. Análisis térmicos (TGA-DTA)

El comportamiento térmico de los materiales precursores de los óxidos sintetizados se analizó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Las muestras analizadas corresponden al hidróxido de titanio sin modificar: puro y dispersados con ultrasonido empleando 26 y 50 W; y a los hidróxidos de titanio modificados con 2% en peso de B y 1% en peso de Fe mediante los diferentes métodos de dispersión por agitación magnética (AG) y ultrasonido (US) con 26 y 50 W respectivamente.

En la Figura 3.1 se muestran los perfiles termogravimétrico (TG) y térmico diferencial ( $\Delta T$ ) desarrollados por el material precursor de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  puro (**PH-T00**). Los cambios identificados en el perfil  $\Delta T$  se relacionan con diferentes procesos endotérmicos o exotérmicos. La señal endotérmica centrada a 67 °C corresponde a la evaporación de agua fisisorbida y a residuos de 2-propanol ocluidos en la matriz del material precursor [51, 52], la primera señal exotérmica centrada en 264 °C corresponde a la descomposición de sustancias orgánicas y a la combustión de grupos alquilo no hidrolizados (grupos alcóxilo ( $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ), provenientes del propóxido de titanio IV sin reaccionar) en el **PH-T00** [52], la segunda señal exotérmica centrada en 384 °C, corresponde a la deshidroxilación de los grupos OH superficiales y a la transformación de un material amorfo en dióxido de titanio fase anatasa [51, 52, 53]. Por último, se registró una señal exotérmica sin pérdida de peso, la cual está dividida en dos picos; uno con un máximo en 617 °C y el otro en 753 °C; esta señal se extiende de 550-900 °C y se atribuye a la transformación de la fase anatasa a rutilo [53]; lo cual puede estar relacionado con una distribución de tamaño de poro bimodal del material

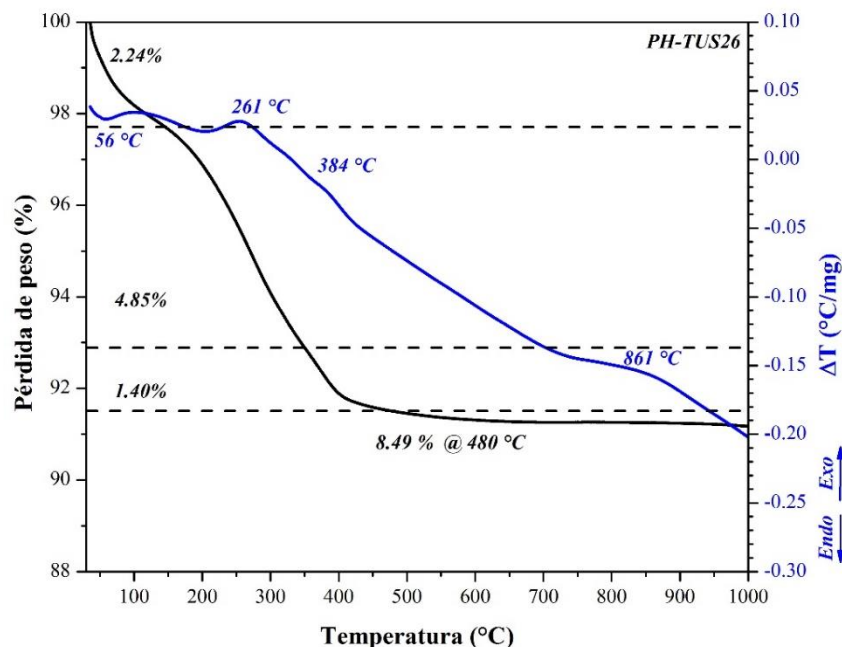
calcinado a 480 °C como se puede ver en el apartado 3.5 Fisisorción de nitrógeno (material **T00**), correspondiente a dos tipos de tamaño partícula principalmente. El perfil termogravimétrico registró tres etapas de pérdida de peso, las cuales están relacionados con los cambios endotérmicos y exotérmicos de la curva  $\Delta T$ . La primera etapa ocurre de Tamb-140 °C, registrando una pérdida de peso 5.19%, correspondiente a la evaporación de agua adsorbida físicamente y 2-propanol; la segunda etapa ocurre en el rango de temperatura de 140-350 °C, con una pérdida de peso de 4.72%, correspondiente a la combustión de grupos alcóxilo; y la tercera etapa se muestra en el rango de temperatura de 350-480 °C correspondiente a la deshidroxilación de grupos OH de la superficie del material precursor y a la transformación de un material amorfo en TiO<sub>2</sub> anatasa, con una pérdida de peso de 1.09%. Estos cambios provocaron una pérdida de peso de 11.0% a la temperatura de calcinación de 480 °C.



**Figura 3.1** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio puro (PH-T00).

Las Figuras 3.2 y 3.3 muestran los cambios experimentados por los hidróxidos precursores dispersados empleando US con 26 y 50 W; **PH-TUS26** y **PH-TUS50**, respectivamente. En comparación con su homólogo puro presentaron una menor pérdida de peso 8.49% para el **PH-TUS26** y 7.04% para el **PH-TUS50** a 480 °C, consecuencia del uso de US y un incremento en el contenido de agua en la matriz del gel puro obtenido por un

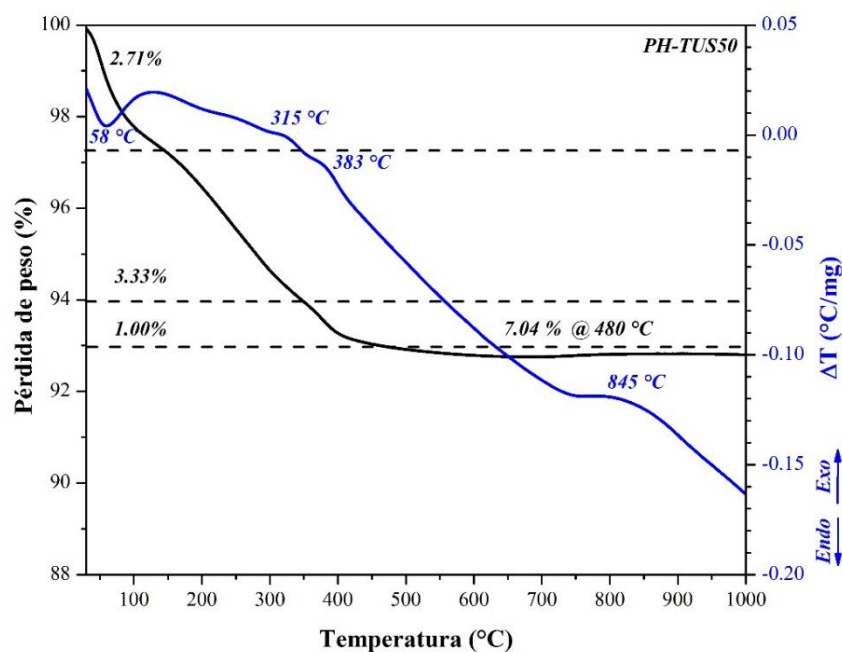
método convencional, aumentando de esta manera el rendimiento de la reacción sol-gel por efecto de las reacciones de hidrólisis y condensación con los remanes de alcóxido no hidrolizados, como reporta Jianguo Yu y col. [52]. Cabe mencionar que estos dos materiales presentaron las mismas tres etapas de pérdida de peso que el material puro.



**Figura 3.2.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio dispersado por US con 26 W, PH-TUS26.

Por otro lado, a diferencia del material puro **PH-T00**, el perfil  $\Delta T$  del material **PH-TUS26** presentó una señal exotérmica amplia centrada a 861 °C, la cual se extiende de 734-1000 °C y se atribuye a la transformación de la fase anatasa-rutilo; debido a que esta señal no exhibe un pico bien definido, se infiere que este corrimiento en la temperatura de transformación de fase es debido a un obstáculo estérico el cual inhibe el crecimiento del cristal; esto probablemente debido a que el empleo de irradiación ultrasónica genera muchos puntos calientes los cuales reducen la cantidad de grupos alcóxido no hidrolizados y mejoran la hidrólisis y condensación, causando la formación homogénea una mayor cantidad de sitios de nucleación, los cuales conducen a un tamaño de partícula más pequeño [54]. Un comportamiento similar, se observó en el análisis del perfil térmico diferencial del material **PH-TUS50**, el cual presentó una señal exotérmica amplia centrada a 845 °C, la cual se

extiende de 743-1000 °C. Además, se observó que la señal exotérmica correspondiente a la combustión de grupos alquilo no hidrolizados presentó un máximo en 315 °C.

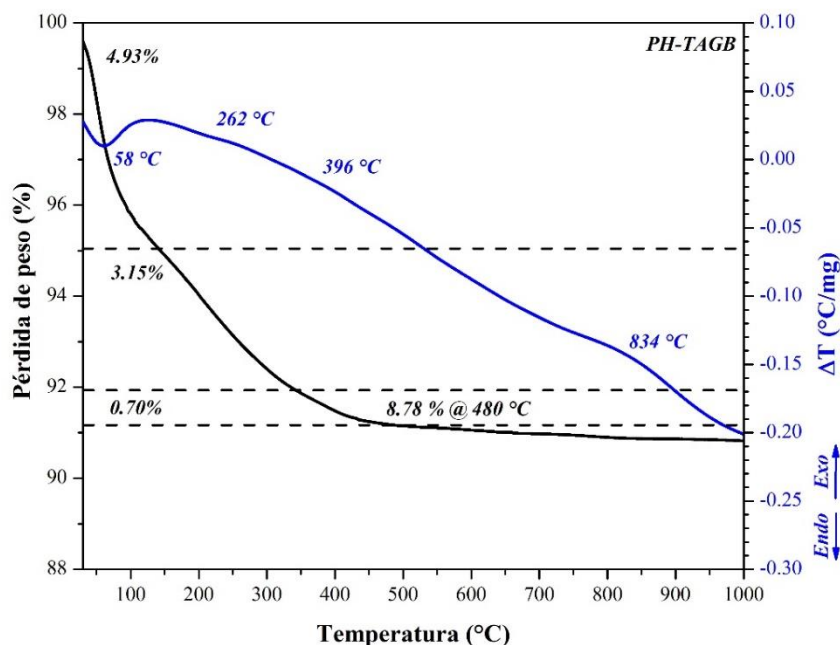


**Figura 3.3.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio dispersado por US con 50 W, PH-TUS50.

Los perfiles TG y  $\Delta T$  de los materiales precursores modificados con boro y dispersados con agitación magnética y sonicados con 26 y 50 W (**PH-TAGB**, **PH-TUS26B** y **PH-TUS50B**), se muestran en las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6, respectivamente. Los perfiles TG de estos materiales mostraron las mismas tres etapas de pérdida de peso que el material puro y una menor pérdida de peso a la temperatura de calcinación de 480 °C; 8.78, 7.02 y 8.44 %, respectivamente para cada material **PH-TAGB**, **PH-TUS26B** y **PH-TUS50B**.

El perfil  $\Delta T$  del material **PH-TAGB** presentó una señal exotérmica amplia con un máximo en 834 °C, la cual se extiende de 721-960 °C y se adjudica a la transición de fase anatasa a rutilo; observándose un corrimiento en la temperatura de transformación de fase con respecto al material puro, a una mayor temperatura. Este corrimiento puede atribuirse por la incorporación del B en la estructura del  $\text{TiO}_2$ ; ya que el radio iónico del boro  $\text{B}^{3+}$  (0.023 nm) es menor que el radio iónico del titanio  $\text{Ti}^{4+}$  (0.064 nm), las especies de boro pueden incorporarse en la matriz dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  formando una barrera estérica e

inhibiendo el contacto entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y con ello el crecimiento de la partícula y la transición de fase.



**Figura 3.4.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por agitación magnética, PH-TAGB.

D. Chen y col. [55], reportaron la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con B, modificando con diferentes concentraciones y calcinando a diferentes temperaturas de 400-800 °C. Los patrones de XRD de los materiales calcinados a 500 °C mostraron que el material sin dopar presentó fase anatasa con trazas de brookita, observando que la intensidad y el ancho del pico de difracción característico de la fase anatasa llegó a ser más alto y estrecho que en los materiales modificados con boro, revelando una mayor cristalinidad en el material puro y confirmando que un incremento en el dopaje con B puede inhibir el tamaño del cristal. Además, estos investigadores analizaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura de fase del B- $\text{TiO}_2$  manteniendo el contenido de B con una relación molar de 10%; observando que a mayor temperatura la intensidad de y el ancho del pico de difracción característico de la anatasa llegaron a ser más altos y estrechos respectivamente, mejorando con ello la cristalinidad del material; también reportaron que la transición de fase anatasa rutilo inicia a 700 °C y a 800 °C llega a ser mayor. Estos resultados muestran una buena correlación en el comportamiento de la transición de fase anatasa a rutilo con los resultados



obtenidos por análisis térmicos en este trabajo. Observándose que con la incorporación del boro en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , se genera un corrimiento en la temperatura de transición de fase anatasa-rutilo, en relación al material **T00**.

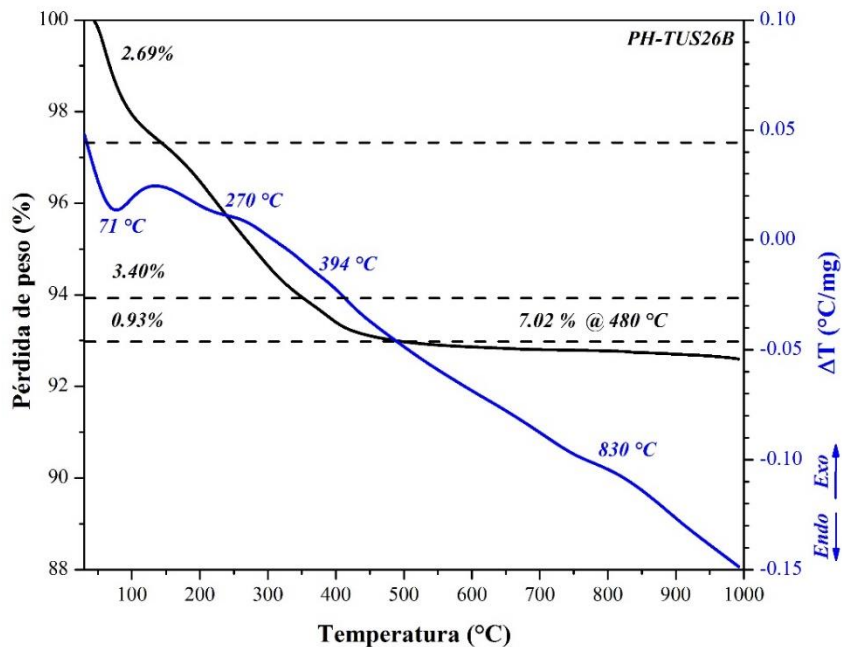


Figura 3.5. Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26B.

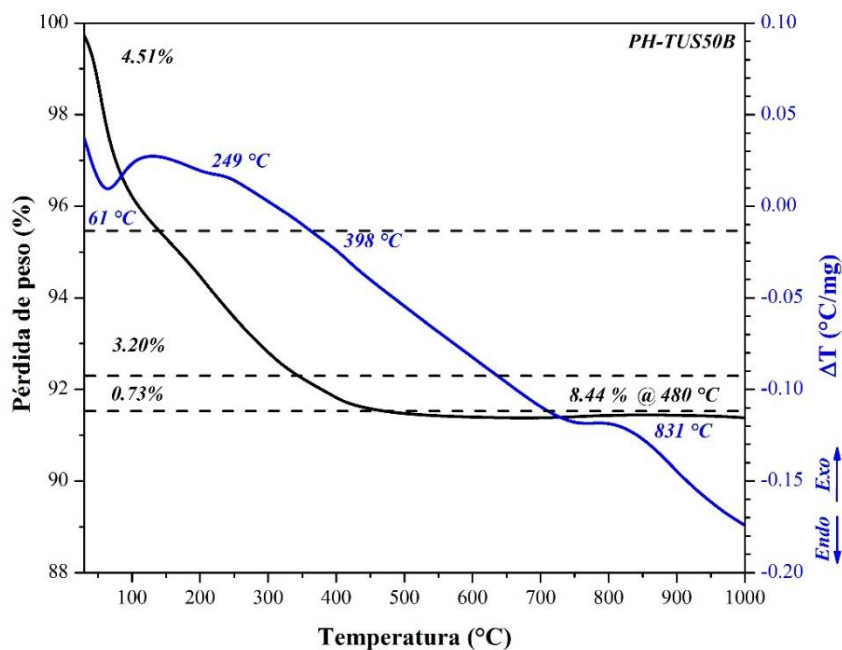
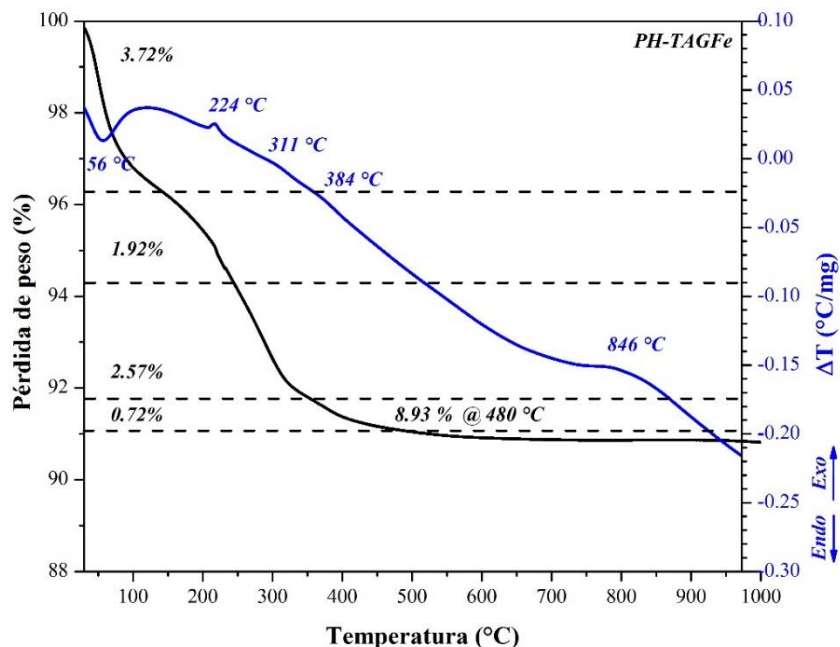


Figura 3.6. Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50B.

Así mismo, puede observarse comportamientos similares en los perfiles  $\Delta T$  para los materiales precursores **PH-TUS26B** y **PH-TUS50B**; los cuales presentaron señales máximas para la transición de fase anatasa-rutilo en 830 y 831 °C, cuyos picos se extienden de 750-930 °C y 746-930 °C, respectivamente. Por otra parte, se observó un corrimiento de 10 °C en la señal exotérmica referida a la deshidroxilación y transición de una fase amorfa a anatasa con respecto al material puro, registrando máximos de 396, 394 y 398 °C para los materiales **PH-TAGB**, **PH-TUS26B** y **PH-TUS50B**, por efecto del contenido de B en la estructura del TiO<sub>2</sub>.

M. Zhou y col. [56], estudiaron los efectos del dopaje con Fe sobre la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>; el perfil termodiferencial ( $\Delta T$ ) mostró una señal exotérmica a 224.5 °C, la cual fue atribuida a la descomposición térmica del nitrato férrico o algún grupo alquilo no hidrolizado proveniente de los materiales de síntesis. Por otra parte, R. López y col. [57], sintetizaron TiO<sub>2</sub> dopado con Cr por el método sol-gel; el perfil del análisis realizado por calorimetría diferencial de barrido (CDB) exhibió una señal exotérmica a 265 °C, adjudicada a la combustión de nitratos de cromo remanentes. En general, la intensidad y las posiciones son dependientes del proceso de preparación del gel, del tipo y composición de los materiales de partida.

En este trabajo, el perfil  $\Delta T$  del material modificado con Fe y dispersado con agitación magnética **PH-TAGFe**, se muestra en la Figura 3.7; esta curva  $\Delta T$  exhibió una señal endotérmica a 56 °C atribuido a la evaporación de agua y alcohol ocluidos en la matriz del gel formado, la primer señal exotérmica mostro un pico pequeño y definido a 224 °C, mientras que la segunda una señal débil a 311 °C, las cuales corresponden a la descomposición térmica del nitrato férrico y a la combustión de grupos alquilo no hidrolizados respectivamente, la tercer señal exotérmica mostro una señal débil a 384 °C, la cual se adjudica a la deshidroxilación de los grupos OH superficiales y a la transformación de un material amorfo en TiO<sub>2</sub> anatasa; por último, se registró una cuarta señal exotérmica amplia centrada a 846 °C, la cual se extiende de 728-1000 °C, correspondiente a la transición de la fase anatasa a rutilo; en la cual se observó un desplazamiento a un rango de temperatura más alto para esta transición de fase.

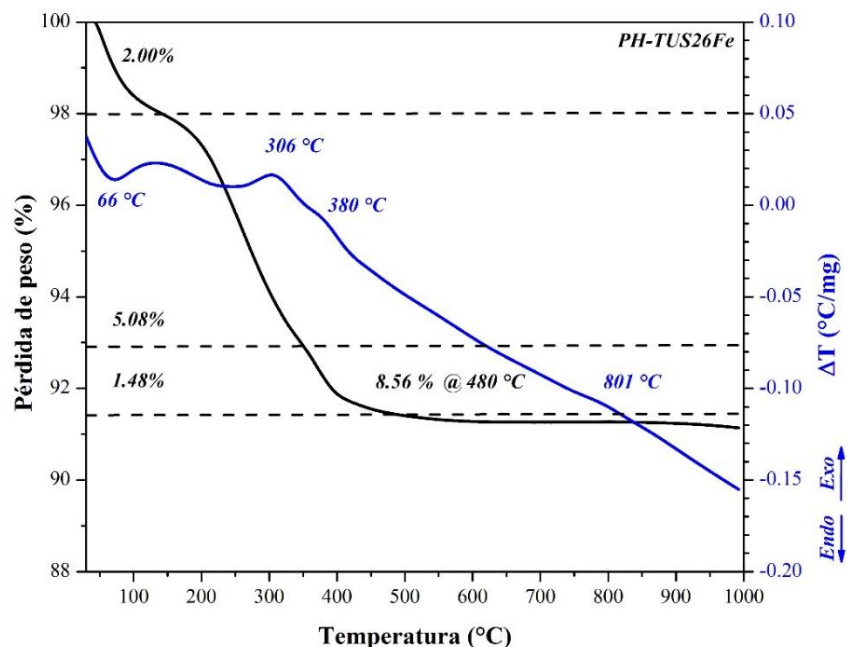


**Figura 3.7.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por agitación magnética, PH-TAGFe.

El perfil  $\Delta T$  del material modificado con Fe y dispersado con US a 50 W (**PH-TUS50Fe**), se muestra en la Figura 3.9, este presentó un comportamiento similar al material **PH-TAGFe**; la curva  $\Delta T$  mostró un corrimiento en las posiciones de las señales exotérmicas atribuidas a la descomposición térmica del nitrato férrico y a la transición de la fase anatasa a rutilo, observándose a 217 y 852 °C con respecto al material **PH-TAGFe**. La señal exotérmica referente a la transformación de fase anatasa-rutilo se extiende de 735-1000 °C.

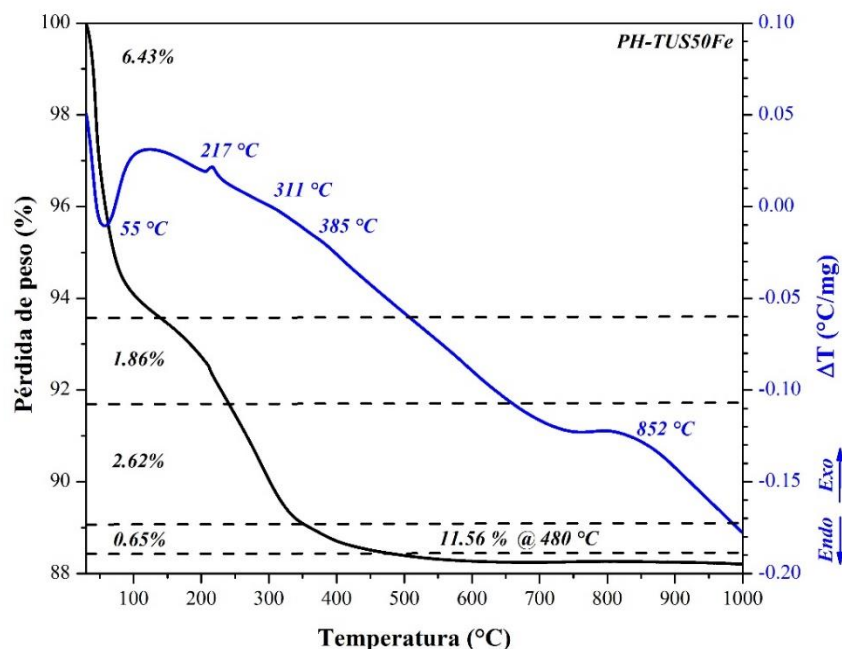
Los perfiles TG de ambos materiales **PH-TAGFe** y **PH-TUS50Fe**, mostraron 4 etapas de pérdida de peso, las cuales están relacionados con los cambios endotérmicos y exotérmicos de las curvas  $\Delta T$ . La primera etapa ocurre de  $T_{amb}$ -140 °C, registrando una pérdida de peso 3.72 y 6.43% respectivamente, correspondiente a la evaporación de agua adsorbida físicamente y 2-propanol; la segunda etapa ocurre en el rango de temperatura de 140-240 °C, con una pérdida de peso de 1.92 y 1.86% para cada material, correspondiente a la descomposición térmica del nitrato férrico o algún material orgánico proveniente de los materiales de síntesis, la tercer etapa se observa en el rango de 240-350 °C correspondiente a la combustión de grupos alcóxido, registrando una pérdida de peso 2.57 y 2.62%; la cuarta

etapa se muestra en el rango de 350-480 °C correspondiente a la deshidroxilación de grupos OH y a la transformación de un material amorfo en TiO<sub>2</sub> anatasa, con una pérdida de peso de 0.72 y 0.65% para cada material. Estos cambios provocaron una pérdida de peso de 8.93 y 11.56% a la temperatura de calcinación de 480 °C.



**Figura 3.8.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26Fe.

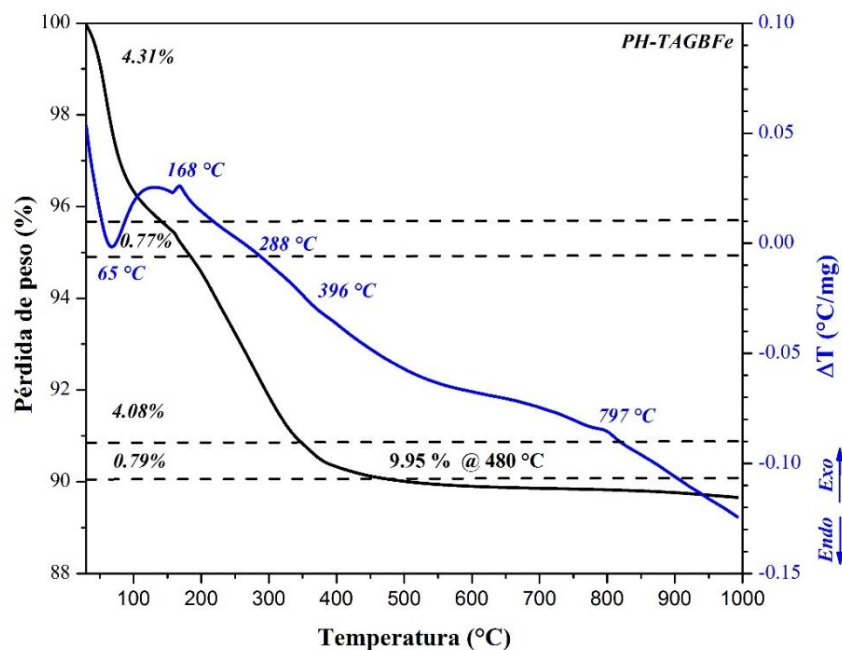
Por otra parte, el perfil  $\Delta T$ -TG del material **PH-TUS26Fe**, Figura 3.8, fue más parecido al del material puro **PH-T00**; mostrando solo tres etapas de pérdida de peso:  $T_{amb}$ -140 °C (2.00% pérdida de peso), 140-350 °C (5.08% pérdida de peso) y 350-480 °C (1.48% pérdida de peso). La segunda etapa de pérdida de peso se relaciona con la primera señal exotérmica centrada a 306 °C, la cual es una señal amplia que se extiende de 140-350 °C y se adjudica a la descomposición térmica del nitrato férrico y a la combustión de los grupos alcóxido no hidrolizados remanentes de la síntesis sol-gel. La última señal, es un pico exotérmico débil centrado a 801 °C correspondiente a la transformación de fase anatasa-rutilo y se extiende de 735-1000 °C. Esta señal también presentó un desplazamiento en el rango de temperatura para la transición de fase anatasa-rutilo, referido con respecto al material puro **PH-T00**. La pérdida de peso a la temperatura de calcinación de 480 °C para el material **PH-TUS26Fe** fue de 8.56%.



**Figura 3.9.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con Fe y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50Fe.

Finalmente, se evaluaron los perfiles TG- $\Delta T$  de los materiales co-dopados con B-Fe. Los materiales **PH-TAGBFe** y **PH-TUS50BFe**, Figuras 3.10 y 3.12, mostraron comportamientos similares a sus homólogos los materiales modificados con Fe (**PH-TAGFe** y **PH-TUS50Fe**). Los perfiles TG mostraron 4 etapas de pérdida de peso, observando diferencias en el rango de temperatura para las etapas 2 y 3, correspondientes a la descomposición térmica del nitrato férrico y a la combustión de grupos alquilo no hidrolizados; la segunda etapa de pérdida de peso ocurrió en el rango de temperatura de 140-184 °C para el material **PH-TAGBFe** y en el rango de 140-193 °C para el material **PH-TUS50BFe**, mientras que la tercer etapa de pérdida de peso fue en el rango de 184-350 °C y 193-340 °C respectivamente. Las pérdidas de peso a la temperatura de calcinación de 480 °C de estos materiales fueron de 9.95 y 7.51 %. Los perfiles  $\Delta T$  de estos materiales mostraron un corrimiento de temperatura en la primera y segunda señales exotérmicas correspondientes a la descomposición térmica del nitrato férrico y a la combustión de grupos alquilo no hidrolizados, observándose en (168 y 288 °C) y (187 y 311 °C) para los materiales **PH-TAGBFe** y **PH-TUS50BFe** respectivamente, en comparación con sus homólogos modificados con Fe. Además, se observó un corrimiento en el rango de temperatura de las

señales correspondientes a la transición anatasa-rutilo de 575-940 °C para el material **PH-TAGBFe** y 767-940 °C para el material **PH-TUS50BFe**, presentando máximos en 797 y 798 °C, respectivamente, en comparación con el precursor puro **PH-T00**. Sin embargo, se observó una disminución en el rango de temperatura y los máximos correspondientes a la transición de fase anatasa-rutilo con respecto a sus homólogos de B y Fe.

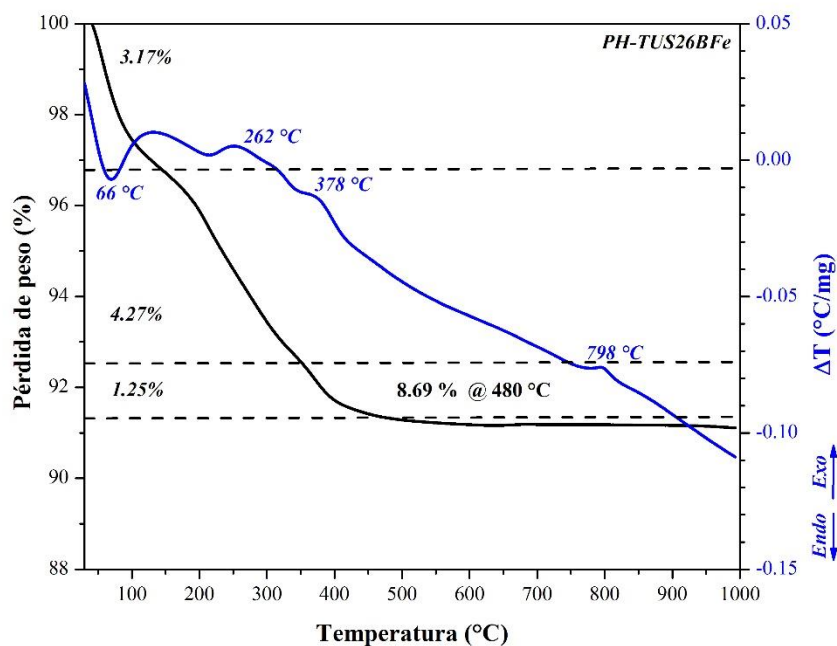


**Figura 3.10.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por agitación magnética, PH-TAGBFe.

Por otro lado, el material precursor **PH-TUS26BFe**, Figura 3.11, presentó un comportamiento similar a su homólogo modificado con Fe (**PH-TUS26Fe**), mostrando las mismas tres etapas de pérdida de peso y una pérdida de peso de 8.69% a la temperatura de calcinación de 480 °C. El perfil  $\Delta T$  de este material mixto **PH-TUS26BFe**, a diferencia del material modificado únicamente con Fe y sonicado con 26 W, presentó una primer señal exotérmica amplia que se extiende 220-345 °C, exhibiendo una señal máxima en 262 °C; correspondiente tanto a la descomposición del nitrato férrico y a la combustión de grupos alcóxilo no hidrolizados. Mientras que el tercer pico exotérmico atribuido a la transición de fase anatasa-rutilo, también presentó un corrimiento en el rango de temperatura extendiéndose de 767-940 °C, con un máximo centrado en 798 °C.

En general, se observó que los perfiles TG- $\Delta T$  de los materiales co-dopados con B-Fe tuvieron comportamiento muy parecido a sus similares modificados únicamente con Fe, aunque los máximos de las señales de los materiales co-dopados presentaron picos a una temperatura más baja.

En la Tabla 3.1, se resume el comportamiento térmico de los materiales precursores de hidróxido de titanio puro, sin modificar y modificados con B y/o Fe dispersados con agitación magnética y ultrasonido con 26 y 50 W.



**Figura 3.11.** Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por US con 26 W, PH-TUS26BFe.

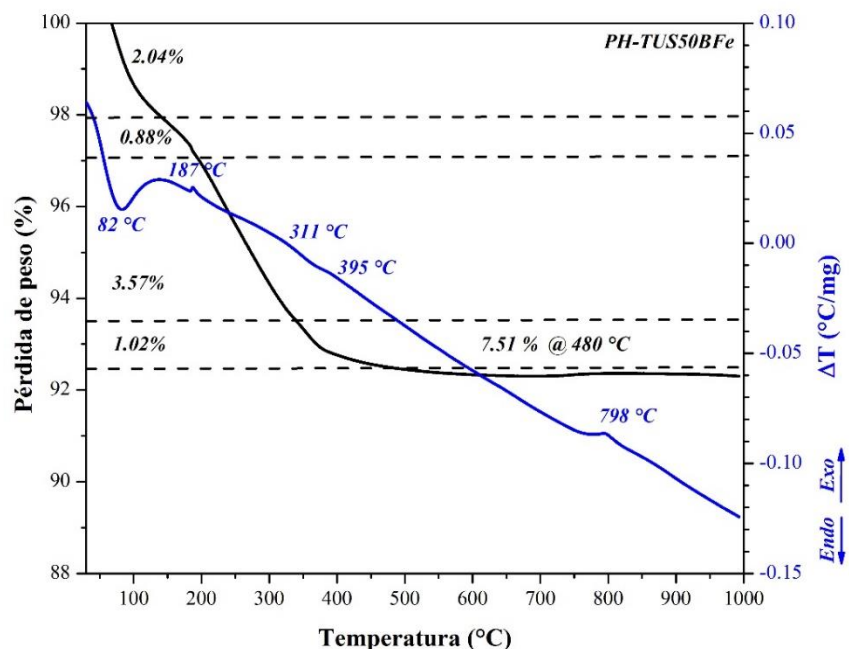


Figura 3.12. Perfil TG- $\Delta T$  del hidróxido de titanio modificado con B-Fe y dispersado por US con 50 W, PH-TUS50BFe.

Tabla 3.1. Pérdida de peso de los materiales precursores de titanio en función de la temperatura

Muestra del precursor (PH)	Pérdida de peso (%)		Temperatura transición fase anatasa-rutilo (°C)	
	T <sub>amb</sub> -480 °C	T <sub>amb</sub> -1000 °C	Extensión del pico	Máximo del pico
T00	11.0	11.10	550-900	617 y 753
TUS26	8.49	8.82	734-1000	861
TUS50	7.04	7.21	743-1000	845
TAGB	8.78	9.12	721-960	834
TUS26B	7.02	7.39	750-930	830
TUS50B	8.44	8.56	746-930	831
TAGFe	8.93	9.19	728-1000	846
TUS26Fe	8.56	8.87	735-1000	801
TUS50Fe	11.56	11.80	735-1000	852
TAGBFe	9.95	10.34	575-940	797
TUS26BFe	8.69	8.90	767-940	798
TUS50BFe	7.51	7.70	767-940	798



### 3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

A continuación se presentan los patrones de XRD de los materiales de dióxido de titanio puro, sin modificar y modificados con B y/o Fe, utilizando agitación magnética y ultrasonido a 26 y 50 W como medio de agitación del medio dispersante. Mediante esta técnica se determinó la estructura cristalina, parámetros de red y el tamaño de cristalito.

En la Figura 3.13, se muestra el patrón de XRD del  $\text{TiO}_2$  puro calcinado a  $480\text{ }^\circ\text{C}$  (T00). Los picos de XRD observados corresponden a la fase anatasa (JCPDS 00-004-0477) en  $2\theta = 25.354, 37.785, 48.077, 53.922, 55.115, 62.728, 68.596, 70.359$  y  $75.094\text{ }^\circ$ , atribuidos a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) respectivamente. De acuerdo con el perfil termo-gravimétrico y termo-diferencial alrededor de  $350\text{-}480\text{ }^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de peso de alrededor de 1% peso, la cual se atribuye a la deshidroxilación del  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , siendo el hidróxido un material amorfo el cual se transforma paulatinamente en la fase anatasa, corroborándose la transición mediante una débil señal exotérmica centrada alrededor de  $384\text{ }^\circ\text{C}$ . A la temperatura de calcinación de este material  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , el perfil DTA y TGA no muestran pérdidas asociadas con el peso indicando la transformación del hidróxido en óxido estable.

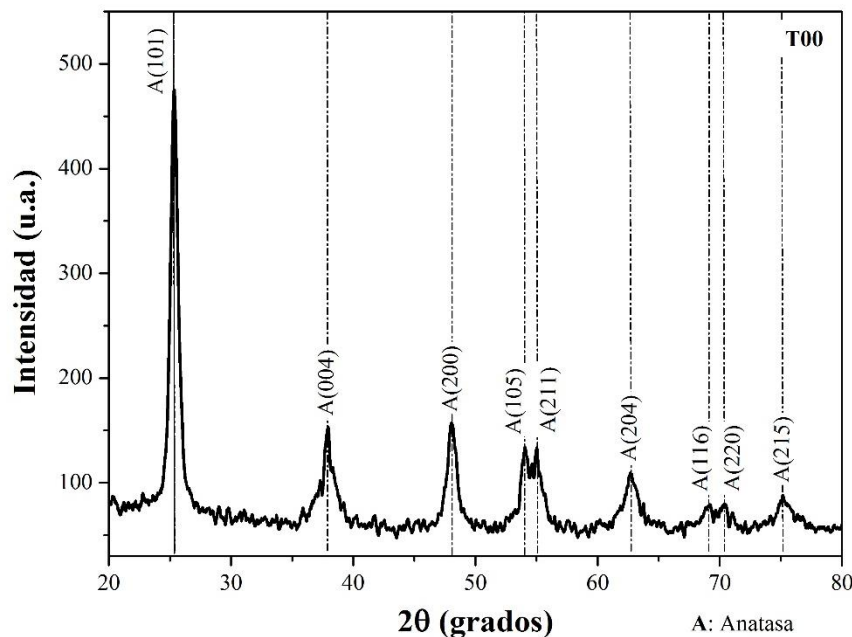
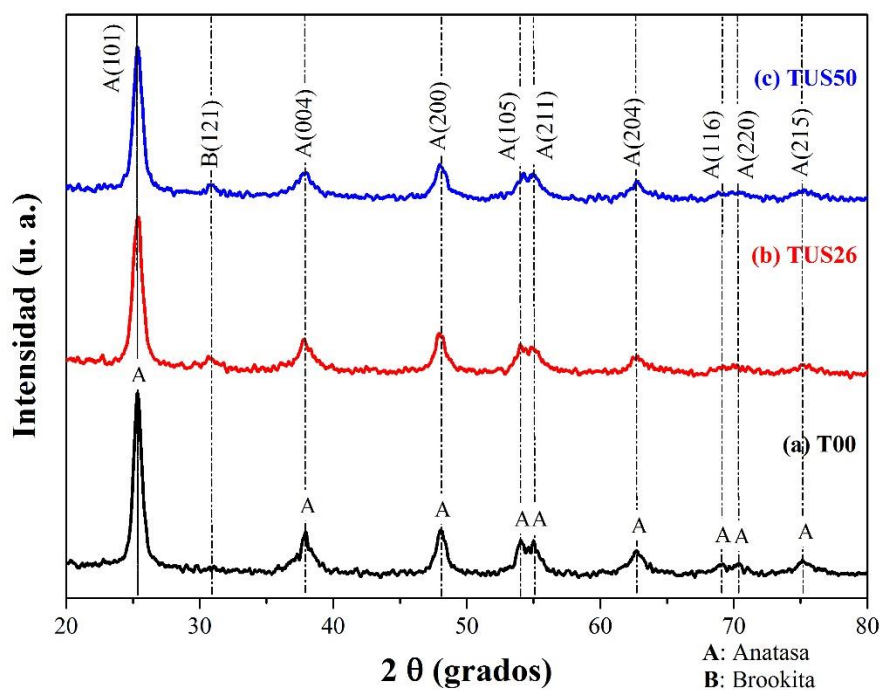


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio puro, T00.

En algunos estudios [58, 59], se ha mostrado que en el dióxido de titanio preparado por el método sol-gel cristaliza la fase anatasa cuando se trata térmicamente entre 450 y 500 °C. Sin embargo, como se ha hecho mención, una modificación en la ruta sol-gel (tal como contenido de materiales precursores, solventes, pH de la solución, dopaje con aniones o cationes y temperatura de calcinación) tiene efectos sobre las propiedades estructurales, fisicoquímicas, texturales y morfológicas del dióxido de titanio. En la Figura 3.14, se muestra el patrón de XRD del TiO<sub>2</sub> tratado únicamente con ultrasonido, **TUS26** y **TUS50**. Se observó que en ambos materiales la fase cristalina predominante es la anatasa; aunque, adicionalmente se identifica trazas de la fase brookita mediante la tarjeta (JCPDS 04-007-0758), específicamente la señal en  $2\theta=30.832^\circ$ , que corresponde al plano (121) de esta fase.



**Figura 3.14.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50.

El uso de US sobre el precursor obtenido vía sol-gel convencional, promovió el desarrollo de la fase brookita, lo anterior guarda una estrecha correlación con lo observado en los perfiles TG-ΔT de estos catalizadores, los cuales indican que el empleo de irradiación ultrasónica genera muchos puntos calientes, reduciendo la cantidad de grupos alcóxido no hidrolizados y mejorando las reacciones de hidrólisis y condensación en la síntesis, causando

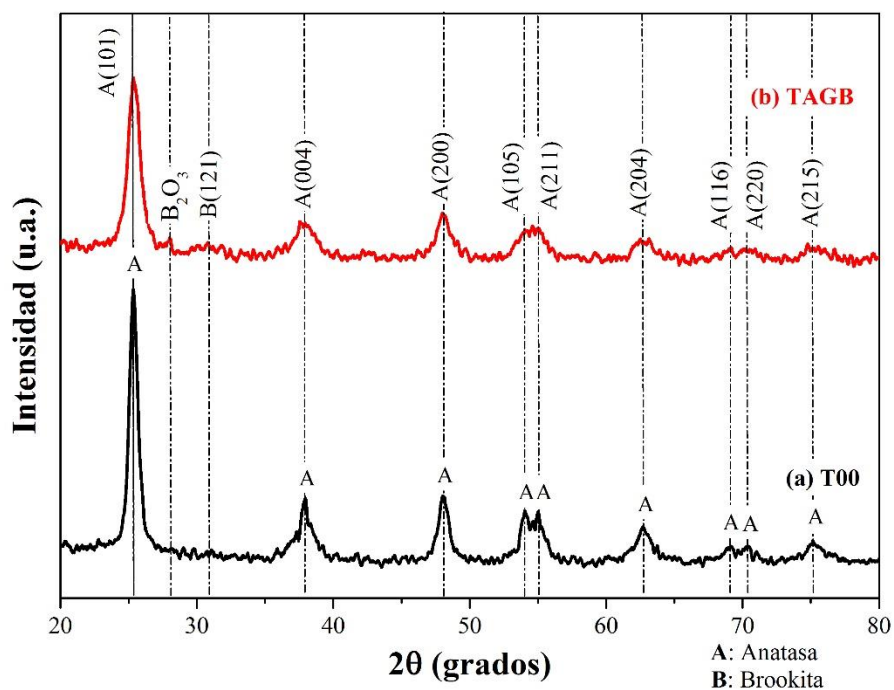
la formación homogénea de una mayor cantidad de sitios de nucleación, los cuales conducen a un tamaño de partícula más pequeño.

Al comparar los picos característicos de la fase anatasa (101) de los materiales **T00**, **TUS26** y **TUS50**; se observa que los materiales sometidos al tratamiento con ultrasonido exhiben una disminución en la intensidad de los picos característicos de la fase anatasa y se ensancharon, esto revela que la aplicación de ultrasonido inhibe el crecimiento del cristal; debido a que se genera un obstáculo estérico entre los residuos de los grupos alcóxido sin reaccionar y las partículas pequeñas de titanio derivadas de la alta dispersión ultrasónica. El desarrollo de ambas fases cristalinas en la síntesis de  $\text{TiO}_2$  empleando irradiación ultrasónica fue reportado por diversos grupos de investigación, entre ellos Alemany [51], Yu [52] y Zarazua [60]. El tamaño de cristalito promedio de los materiales sintetizados en este trabajo se estimó mediante la ecuación de Scherrer [40, 55, 56, 57], tomando como base la línea del pico de difracción (101) de la fase anatasa; los resultados indican una disminución en el tamaño de cristalito en los materiales sonicados, 8.1 nm para el **TUS26** y 8.8 nm para el **TUS50** en relación al material puro (**T00**), el cual presentó un tamaño de cristalito de 10.4 nm, estos resultados se muestran en la Tabla 3.2.

En otro orden de ideas, Di-Paola y col. [61] reportaron que la estructura anatasa es la fase normalmente encontrada en la síntesis sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , no obstante la fase brookita se observa cuando la precipitación del óxido se realiza en un medio ácido a baja temperatura. Tsega y Dejene [62], evaluaron la influencia del pH ácido (6.8, 5.0, 4.4 y 3.2) en la síntesis sol-gel sobre las propiedades estructurales y morfológicas del  $\text{TiO}_2$ , determinando que la disminución en el tamaño de cristalito con un pH por debajo de 5, se atribuye a interacciones repulsivas entre el HCl (moléculas del medio ácido) y la solución de precursor que previene la unión de los nanocristales e inhibe el crecimiento de la partícula; observando la formación de una fase mixta (brookita-anatasa-rutilo) cuando el pH es de 3.2. En el desarrollo de este trabajo no se evaluó el efecto del pH sobre las propiedades de los materiales sintetizados; sin embargo, se observó que el agua bidestilada (Quimicron) con un pH ácido de 5.6 tuvo un efecto sobre el tamaño de las partículas. Particularmente, el precursor  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  disuelto en agua y tratado con ultrasonido a 26 y 50 W, **TUS26** y **TUS50**; donde el uso del agua

promovió un medio de reacción ligeramente ácido favoreciendo la disminución del tamaño de cristalito de la fase anatasa y la formación de trazas de brookita identificándose en  $2\theta=30.832^\circ$ . Por lo que se sugiere un efecto sinérgico entre el método de dispersión por ultrasonido y el pH ligeramente ácido, sobre la disminución del tamaño de cristalito de la fase anatasa y la aparición de trazas de la fase brookita.

Por otra parte, se evaluó el efecto del dopaje con B en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , la impregnación del boro se hizo con agitación magnética y usando US a 26 y 50W; el comportamiento de la muestra **TAGB** se presenta en la Figura 3.15, y se compara con el material puro **T00**.



**Figura 3.15.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGB

Los difractogramas de los materiales **TUS26B** y **TUS50B** no se muestran debido a que son resultados compartidos con otro proyecto de investigación. Sin embargo, estos materiales tuvieron un comportamiento similar a sus homólogos preparados por US (**TUS26** y **TUS50**), exhibiendo como fase cristalina principal a la anatasa y registrando la presencia de trazas de la fase brookita en la estructura del  $\text{TiO}_2$ . El análisis realizado al pico característico de la fase anatasa en el plano (101) de estos materiales, reveló una reducción en el tamaño de cristalito,

lo cual se evidenció por la disminución en la intensidad de esta señal y el ensanchamiento de la misma, (ver Tabla 3.2). El difractograma del material **TAGB**, mostró el efecto de la adición del B sobre la estructura del TiO<sub>2</sub>; el dopaje con B (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> como fuente de boro) inhibió el crecimiento de las partículas de titanio y las transiciones de fase en estos materiales, debido a que las especies de boro pueden incorporarse en el límite del grano o en la matriz dentro de la red cristalina del TiO<sub>2</sub> formando una barrera estérica la cual impide el contacto entre las partículas de TiO<sub>2</sub> y su crecimiento.

De manera similar D. Chen y col. [55] observaron que un incremento en el contenido de boro 0-20 % molar contribuyó en la disminución del tamaño del cristalito y la promoción de la fase brookita en estos materiales. En general un efecto sinérgico entre el dopaje con boro, el método de dispersión y el pH ácido de la suspensión de impregnación; causaron la reducción del cristalito en los materiales modificados con boro en relación a los materiales puro y sin modificar. Observándose cristalitos de 5.9, 6.8 y 6.4 nm para los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, respectivamente.

Adicionalmente, en los diagramas de difracción de los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, se observa una señal muy débil en  $2\theta=27.9^\circ$ , lo cual sugiere el anclaje de especies de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la estructura del dióxido de titanio, tal como reportan S. Jiamwijitkul y col. [63], V. Stengl y col. [64] y D. Mao y col. [65], quienes observaron este pico en la escala  $2\theta$  en 27.9, 28.0 y 27.6 ° respectivamente, los cuales son atribuidos a especies de boro como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sassolita.

Además, se evaluó el efecto del dopaje de boro sobre la estructura cristalina del dióxido de titanio, calculando los parámetros de red mediante la ley de Bragg, ecuación 3.1:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Y la fórmula para un sistema cristalino tetragonal, ecuación 3.2:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

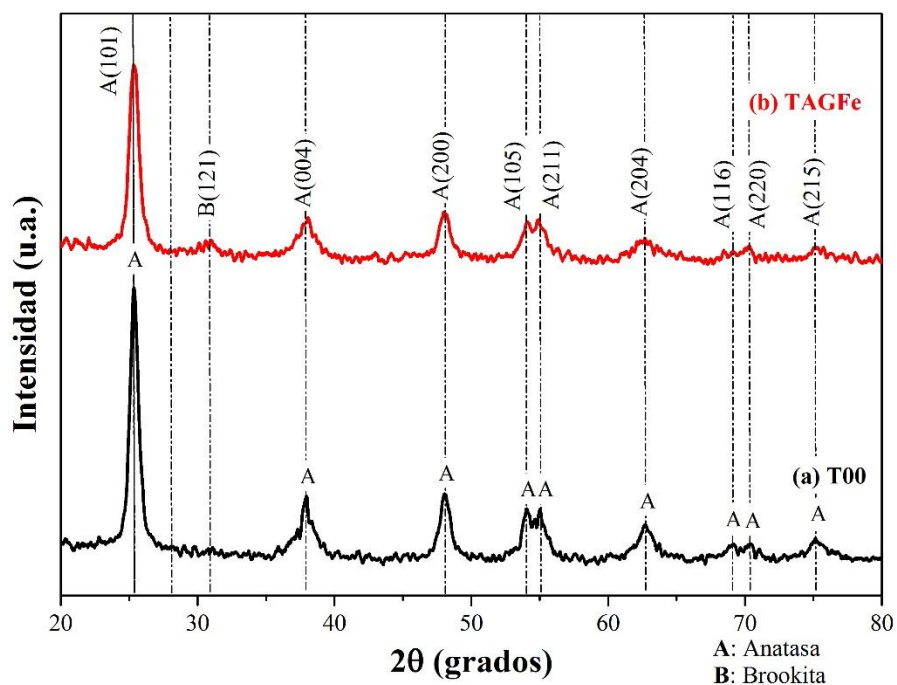
Obteniendo una relación para los valores de  $\text{sen}^2\theta$ , ecuación 3.3:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad (3.3)$$

La cual proporciona un método para calcular los parámetros  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}$ , y el volumen de la celda unitaria, tal como describen B. D. Cullity y S. R. Stock [66], D. Chen y col. [55], y R. López y col. [57]; empleando los planos de difracción (101) y (200) de los materiales sintetizados. Se observó que los valores del parámetro de red  $\mathbf{a}$  permanecieron casi sin cambios, mientras que el parámetro de red  $\mathbf{c}$  en el sistema cristalino disminuyó para los materiales modificados con B en comparación con los materiales sin modificar, indicando una reducción en el volumen de la celda unitaria. Debido a que el dopaje se realizó sobre el hidróxido de titanio y no en la síntesis sol-gel, y a los puntos localizados de alta temperatura por efecto del ultrasonido como método de dispersión, se infiere que el boro pudiera haberse incorporado como nanoclusters de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sobre la superficie del grano en las partículas de titania, causando la disminución de la celda unidad; lo anterior como un efecto de la saturación del boro en la solución sólida con el  $\text{TiO}_2$ , excediendo el límite de solubilidad del dopante en la matriz, segregándose el boro por efecto de temperatura y causando la formación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie de la estructura del  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 3.16 se presentan los difractogramas de los materiales **T00** y **TAGFe**, con la finalidad de evaluar el efecto con Fe en la estructura del dióxido de titanio; la impregnación del hierro se realizó con agitación magnética y US a 26 y 50W. Los difractogramas de los materiales **TUS26Fe** y **TUS50Fe** se omiten debido a que son resultados compartidos con otro proyecto de investigación. No obstante, estos materiales mostraron un comportamiento similar a sus homólogos preparados por US (**TUS26** y **TUS50**). Los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe** exhibieron como fase principal a la estructura anatasa, mostrando también trazas de brookita. El análisis del pico característico de la estructura anatasa, plano (101), permitió calcular el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Debye-Scherrer, revelando que el Fe también inhibe el crecimiento de la partícula, obteniéndose valores de tamaño de cristalito de 8.5, 7.8 y 7.4 nm, para los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe** respectivamente. Siendo estos valores menores que el valor calculado para el material puro

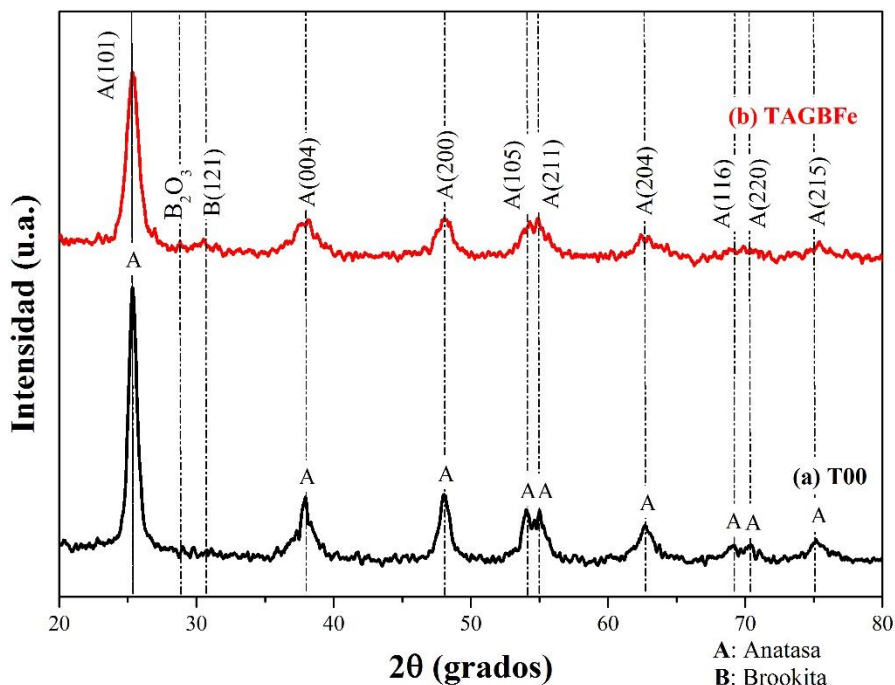
**T00**, (ver Tabla 3.2). Esta técnica de caracterización no permitió identificar la presencia de especies de Fe en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , debido al bajo contenido de esta especie dopante (1 % en peso de hierro) en el soporte y/o una buena dispersión del metal sobre la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Otra posible razón es que los radios iónicos del  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å) y  $\text{Fe}^{3+}$  (0.64 Å) son muy similares; y todos los iones Fe podrían sustituir iones Ti en la red del  $\text{TiO}_2$ , formando una solución sólida de dióxido de titanio-hierro ( $\text{Fe-TiO}_2$ ) [56, 57]. Este comportamiento en los materiales modificados con Fe, puede correlacionarse con los parámetros de red **a**, **c** y el volumen de la celda unitaria; observándose que no hay una variación considerable con respecto a su homólogo puro y sin dopar dispersado a 26 y 50 W, presentando valores estimados muy similares entre los parámetros de red y el volumen de la celda unidad en los materiales modificados con hierro y sin modificar. J. I. Garza-Arévalo y col. [67], reportaron que la formación de Wustita (óxido de hierro II, FeO) se obtiene a pH alrededor de 3 y con contenidos mayores de Fe (5-10 % peso) en la etapa de síntesis.



**Figura 3.16.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGFe.

Finalmente, se evaluó el efecto del co-dopaje con boro y hierro (**TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**), en la Figura 3.17 se muestran los difractogramas de los materiales **T00** y **TAGBFe**. De manera similar al resto de los materiales previamente analizados, se observó

mediante XRD una disminución en la intensidad del pico característico de la fase anatasa y un ensanchamiento en esta señal; revelando con esto la reducción del tamaño de cristalito, lo cual se confirmó con los valores estimados mediante la ecuación de Scherrer, observándose tamaños de cristalitos más pequeños en toda la gama de materiales sintetizados en este trabajo 6.0, 5.7 y 5.9 nm para los catalizadores **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe** respectivamente.



**Figura 3.17.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales (a) T00, (b) TAGBFe.

Es preciso recordar que primero se realizó la modificación con boro y posteriormente con hierro, lo cual implicó el uso por duplicado de la agitación magnética o el ultrasonido según la metodología del material en cuestión. Se presume que el doble tratamiento de dispersión generó una mayor reducción en el tamaño de cristalito de los materiales codopados. Las fases estructurales observadas son resultado de un efecto sinérgico del método de síntesis como son el agente dopante, el método de dispersión y el pH de la suspensión de impregnación. La señal en  $2\theta$  que identifica las especies  $B_2O_3$  fue apenas perceptible, debido al efecto de doble dispersión; los valores de los parámetros de red y el volumen de la celda unidad, fueron menores que los calculados para los materiales puro y sin modificar dispersados con US a 26 y 50 W, revelando un comportamiento similar al mostrado por los



materiales modificados con boro, por lo que se concluye que el metaloide se adhirió en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, no se observó la presencia de especies de Fe en los difractogramas de rayos X, lo cual sugiere una dispersión adecuada en la superficie del óxido. En la Tabla 3.2, se resumen los parámetros estructurales de los materiales preparados, estimados a partir de los difractogramas presentados en esta sección.

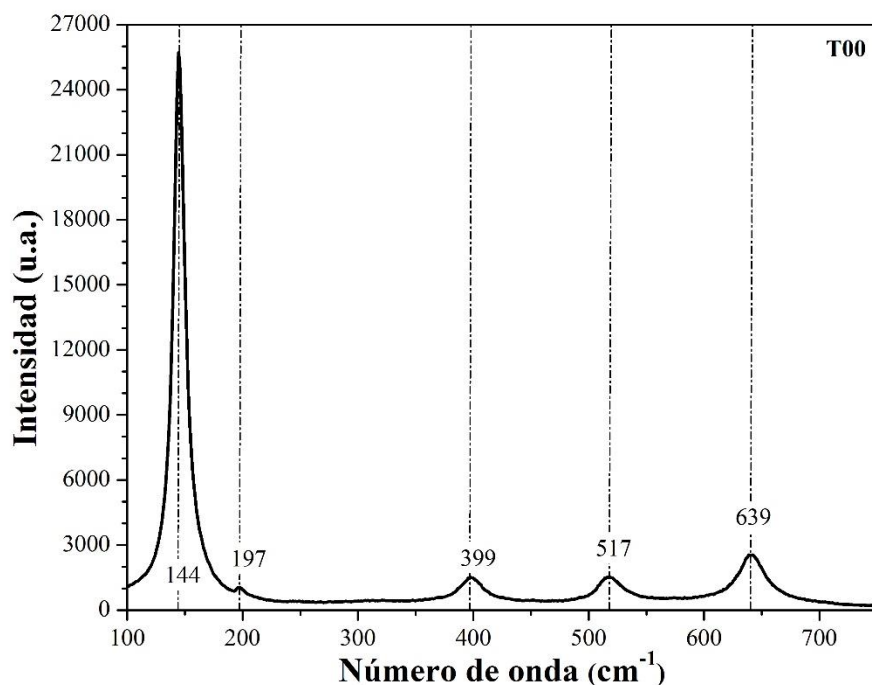
**Tabla 3.2.** Parámetros estructurales para los materiales de TiO<sub>2</sub> puro, sin modificar y modificados con B y/o Fe, dispersados con agitación magnética y US con 26 y 50 W.

Material	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Parámetros de red (Å)		Volumen celda unidad (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristalito D (nm)
			a=b	c		
T00	25.3641 48.0711	3.50870 1.89122	3.78244	9.39397	134.3981	10.4
TUS26	25.2789 47.8692	3.52033 1.89872	3.79745	9.38751	135.3738	8.1
TUS50	25.3352 48.1666	3.51263 1.88769	3.77538	9.58328	136.5952	8.8
TAGB	25.4051 48.1173	3.50312 1.88951	3.77902	9.33955	133.3780	5.9
TUS26B	25.3564 47.9988	3.51781 1.89390	3.78779	9.33265	133.8988	6.8
TUS50B	25.4359 48.1593	3.49895 1.88796	3.77592	9.30752	132.7026	6.4
TAGFe	25.4821 48.1213	3.49272 1.88936	3.77872	9.52385	135.9884	8.5
TUS26Fe	25.3754 48.0784	3.50715 1.89095	3.78190	9.37264	134.0547	7.8
TUS50Fe	25.3727 48.2520	3.50752 1.88455	3.76910	9.58237	136.1282	7.4
TAGBFe	25.4925 48.0315	3.49131 1.89268	3.78537	9.03465	129.4577	6.0
TUS26BFe	25.5630 48.1264	3.48184 1.88918	3.77835	8.96642	128.0040	5.7
TUS50BFe	25.3329 47.7299	3.51294 1.90394	3.80788	9.10355	132.0010	5.9

### 3.3. Espectroscopia Raman

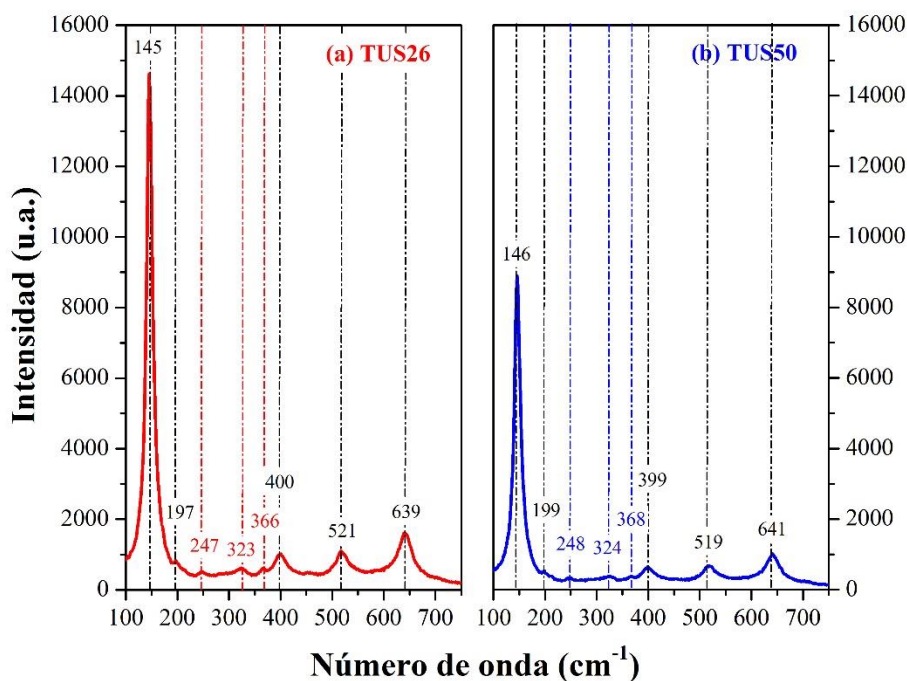
Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, debido a que con esta técnica puede identificar la presencia de fases en la estructura del dióxido de titanio, incluso a niveles muy bajos. De esta manera la espectroscopia Raman en correlación de los patrones de XRD nos permitieron identificar y constatar las fases presentes en los catalizadores.

En la Figura 3.18, se muestran los desplazamientos Raman para el material **T00**. El espectro Raman reveló sólo la presencia de la fase anatasa; mostrando cinco bandas Raman y sus modos vibracionales a 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), la banda doble a 517 (modos vibracionales  $A_{1g}$  y  $B_{1g}$ ) y  $639\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) [67, 68]. Confirmando que bajo las condiciones de preparación y el tratamiento térmico aplicado la fase anatasa es estable, esta misma fase se observó mediante XRD. La intensidad del desplazamiento Raman característico de la estructura anatasa a  $144\text{ cm}^{-1}$ , alcanzó 25708 (u.a.).



*Figura 3.18. Espectro y desplazamientos Raman del material sólido puro T00.*

Y. Hu y col. [69], reportaron la síntesis de  $\text{TiO}_2$  variando el pH de 2 a 9, durante el proceso de preparación, observando en el sólido resultante la presencia de la fase brookita con un pH ácido entre 2 y 6 durante la síntesis sol-gel. Como se mencionó en la discusión de XRD, en la preparación de los materiales reportados en este trabajo no se evaluó el efecto del pH sobre la estructura cristalina de los catalizadores sintetizados; sin embargo, se observó que el agua bidestilada utilizada poseía un pH de 5.6. La evaluación del efecto sono-químico sobre el material **T00** efectuado a 26 y 50 W (**TUS26** y **TUS50**) involucró poner en contacto el sólido con agua bidestilada y aplicar el tratamiento ultrasónico por lo que se infiere que un mayor contenido de agua acidificó el medio de tratamiento y promovió la aparición de la fase brookita.

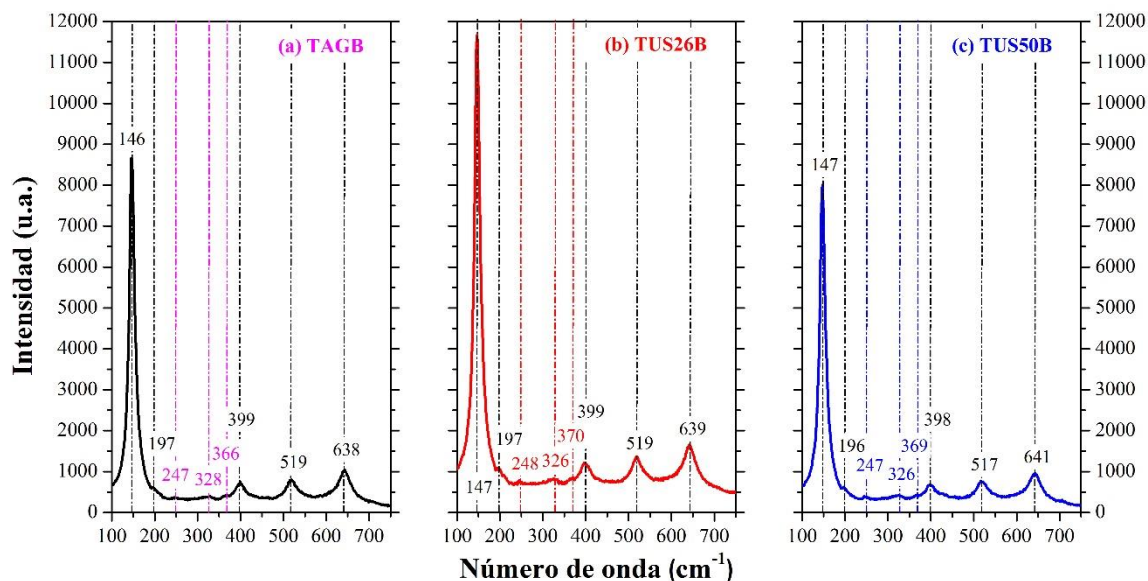


**Figura 3.19.** Espectros Raman de los catalizadores (a) **TUS26** y (b) **TUS50**.

En la Figura 3.19, se muestran los espectros Raman de los catalizadores **TUS26** y **TUS50**, estos materiales presentaron modos vibracionales característicos de la fase brookita [69], a 247 ( $A_{1g}$ ), 323 ( $B_{1g}$ ) y 366  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ); y a 248 ( $A_{1g}$ ), 324 ( $B_{1g}$ ) y 368  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ), respectivamente para cada material; adicionales a las bandas características de la fase anatasa exhibidas en el material puro. Además, se observó una disminución en la intensidad del pico

característico de la fase anatasa a  $144\text{ cm}^{-1}$  y un ensanchamiento del mismo en los materiales modificados con US, indicando la reducción del tamaño de cristalito. Estos resultados corroboran los resultados obtenidos por XRD, confirmando la presencia de las fases anatasa y brookita, y la disminución del tamaño de cristalito para los materiales **TUS26** y **TUS50**. Las intensidades de los materiales sonicados alcanzaron 14626 y 8891 (u.a.) respectivamente.

Por otra parte, en la Figura 3.20, se presentan los espectros Raman de los materiales modificados con boro. El material **TAGB** exhibió por un lado la presencia de la fase anatasa con modos vibracionales a  $146\text{ (E}_g\text{)}$ ,  $197\text{ (E}_g\text{)}$ ,  $399\text{ (B}_{1g}\text{)}$ ,  $519\text{ (A}_{1g}\text{-B}_{1g}\text{)}$  y  $638\text{ cm}^{-1}\text{ (E}_g\text{)}$  característicos de esta fase, y por otro lado la fase brookita a  $247\text{ (A}_{1g}\text{)}$ ,  $328\text{ (B}_{1g}\text{)}$  y  $366\text{ cm}^{-1}\text{ (B}_{2g}\text{)}$ . Un comportamiento similar presentaron los materiales **TUS26B** y **TUS50B**. Además, la intensidad en los espectros Raman revelaron la reducción del tamaño del cristalito con referencia al material puro, mostrando una disminución en la intensidad del pico característico de la anatasa a valores de 8660, 11670 y 8008 (u.a) respectivamente para los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, y un pico más ancho. Se infiere que el dopaje con boro, el método de dispersión y el pH de la solución de impregnación generaron un efecto sinérgico promocionando la formación de la fase brookita y la reducción del tamaño de cristalito, confirmándose estos efectos con los análisis de XRD. En contraste, no se observaron desplazamientos Raman asociados a especies de boro:  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $808\text{ cm}^{-1}$ ) [70] y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $500$  y  $880\text{ cm}^{-1}$ ) [71]. Cabe hacer mención que las señales Raman de todos los catalizadores preparados se midieron para números de onda en el intervalo de  $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo entre  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  no se registró ningún modo vibracional adicional. Por lo que los espectros Raman se reportaron para números de onda en el rango de  $100\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ .



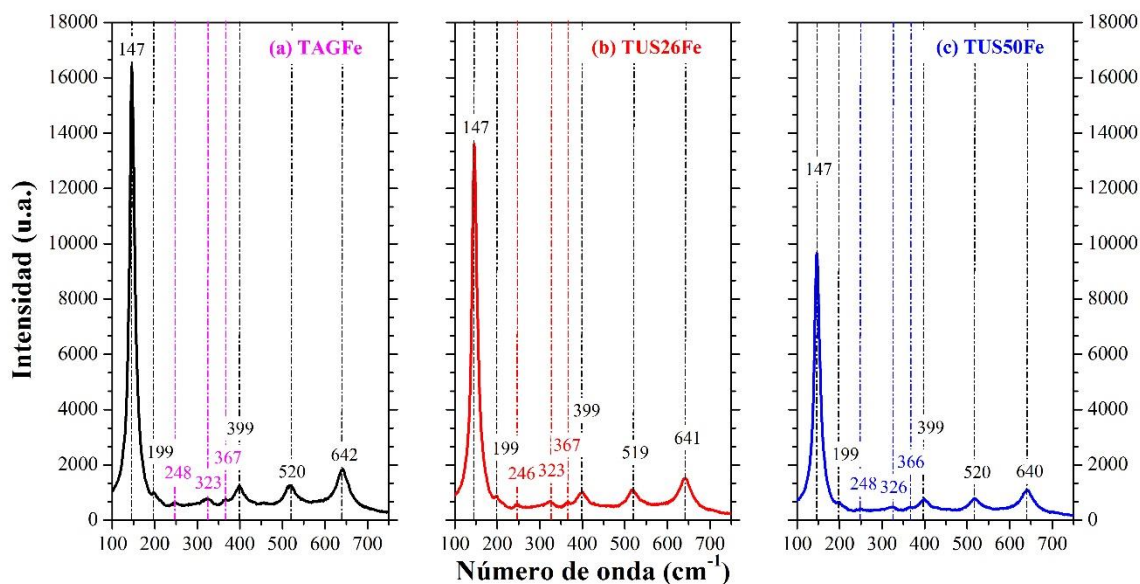
**Figura 3.20.** Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.

Los espectros Raman de los catalizadores modificados con hierro, se muestran en la Figura 3.21. El espectro del material **TAGFe** reveló tanto la presencia de la fase anatasa por sus señales Raman a 147 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 520 ( $A_{1g}$ - $B_{1g}$ ) y 642  $cm^{-1}$  ( $E_g$ ), como de la fase brookita a 248 ( $A_{1g}$ ), 323 ( $B_{1g}$ ) y 367  $cm^{-1}$  ( $B_{2g}$ ). Los materiales **TUS26Fe** y **TUS50Fe** mostraron un comportamiento similar. Adicionalmente, mediante esta técnica de caracterización se observó el encogimiento del tamaño del cristalito, mostrando una reducción en la intensidad del pico característico de la anatasa con respecto al material **T00** a 16413, 13603 y 9652 u.a. para los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe**, y el ensanchamiento de esta banda. En correlación con los patrones de XRD, se confirmó por un lado el predominio de la fase anatasa y la presencia de la fase brookita mediante los desplazamientos Raman, y por otro la reducción del tamaño de cristalito.

A. M. Jubb y H. C. Allen [72], prepararon películas de tres polimorfos de óxido de hierro, magnetita ( $Fe_3O_4$ ), maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) y hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) sobre sustratos KBr vía evaporación de haz de electrones y calcinado a diferentes temperaturas 175, 350 y 550  $^{\circ}C$ , respectivamente para cada polimorfo. Mediante espectroscopia Raman observaron señales correspondientes a hematita a 249  $cm^{-1}$  ( $E_g$ ), y maghemita a 365 ( $T_{2g}$ ) y 511  $cm^{-1}$  ( $E_g$ ).

Desplazamientos Raman para la fase brookita se han reportado a 245 ( $A_{1g}$ ) y 364 ( $B_{2g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  [69], mientras que para la fase anatasa se tiene a 513 ( $A_{1g}$ ) y 519 ( $B_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  [67, 68].

En este trabajo, el bajo contenido de hierro y su alta dispersión en los materiales de  $\text{TiO}_2$  preparados, en conjunto con la presencia de las fases anatasa y brookita, no permitieron ver un efecto más notable sobre estas señales Raman, debido a que en apariencia presentaron comportamientos similares a sus homólogos **T00**, **TUS26** y **TUS50**. Por lo que no se logró la identificación de las especies de Fe a través de esta técnica.



**Figura 3.21.** Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe.

Los espectros Raman de los materiales co-dopados con B-Fe, se presentan en la Figura 3.22. Estos materiales mostraron un comportamiento análogo a los materiales modificados de forma separada con B o Fe. Se confirmó la existencia de la fase anatasa como estructura predominante y la presencia en menor proporción de la fase brookita en los materiales co-dopados **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**. Además, mediante la evaluación cualitativa de la banda Raman característica de la anatasa, se observó la reducción del cristalito, mostrando intensidades a 6084, 9779 y 9946 u.a. para cada material, las cuales fueron menores en comparación con su homólogo puro **T00**.

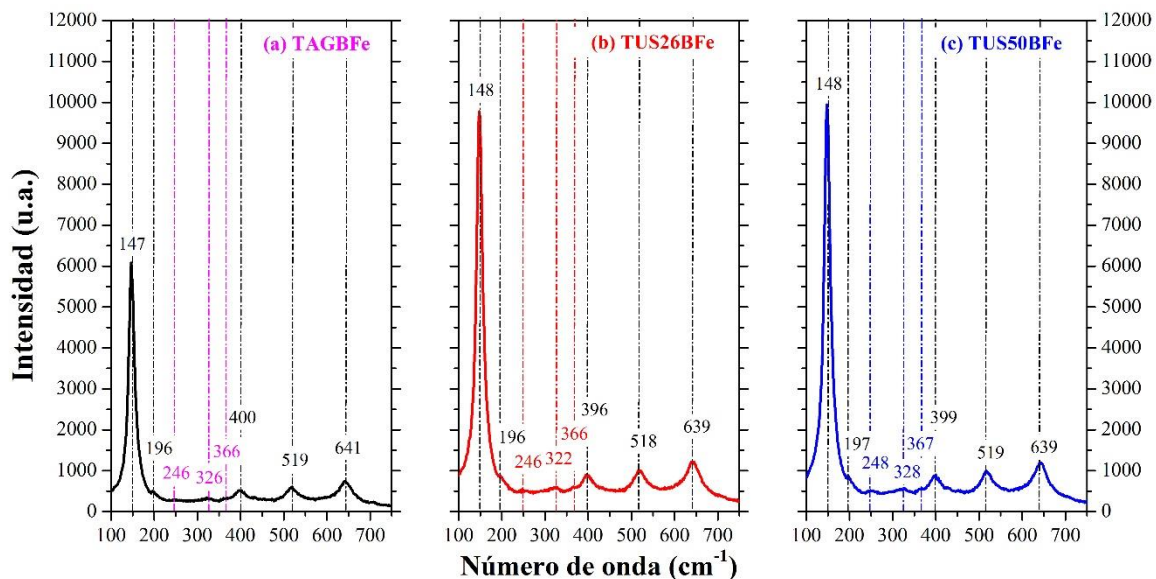


Figura 3.22. Espectros Raman de los catalizadores (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.

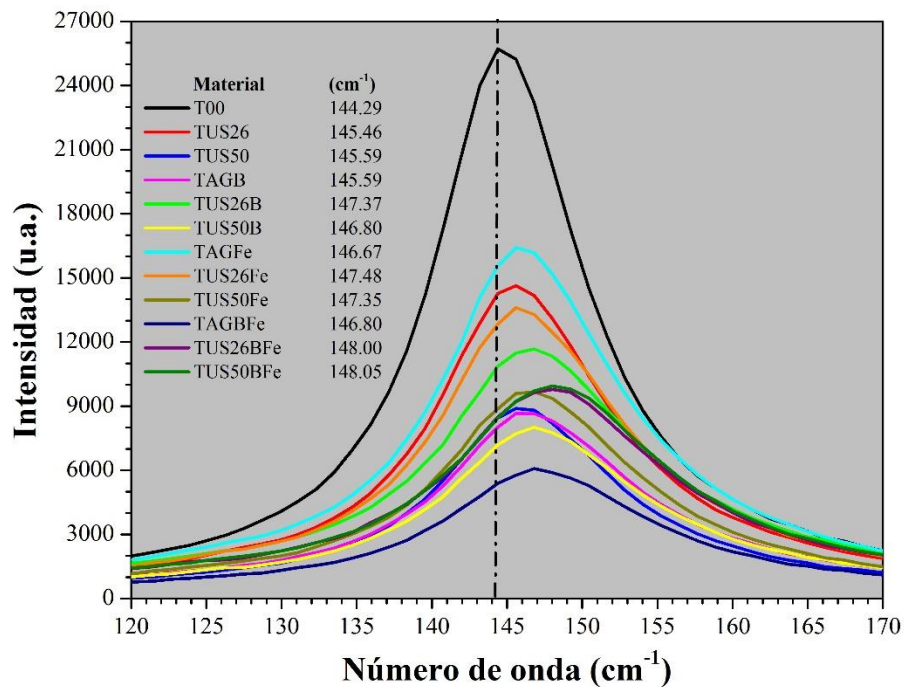


Figura 3.23. Banda E<sub>g</sub> en las muestras nanocristalinas alrededor de 144 cm<sup>-1</sup>.

Finalmente, debido a que todas las muestras exhiben señales Raman de anatasa, se analizó el pico característico de esta fase en  $144\text{ cm}^{-1}$ , Figura 3.23, observando un corrimiento de esta banda hacia frecuencias vibracionales más altas, en comparación con el material **T00**. Lo que sugiere que el dopaje de las especies de B y/o Fe se lleva a cabo de manera superficial sobre la estructura del  $\text{TiO}_2$  [67], indicando un aumento en el número de vacancias de oxígeno inducidas por el dopaje con B y/o Fe. En la Tabla 3.3, se resume el efecto en la reducción en las intensidades y el ensanchamiento a media altura (FWHM) del desplazamiento Raman característico del dióxido de titanio fase anatasa, como identificación cualitativa de la reducción del cristalito de los materiales sintetizados tomando como referencia el catalizador puro **T00**.

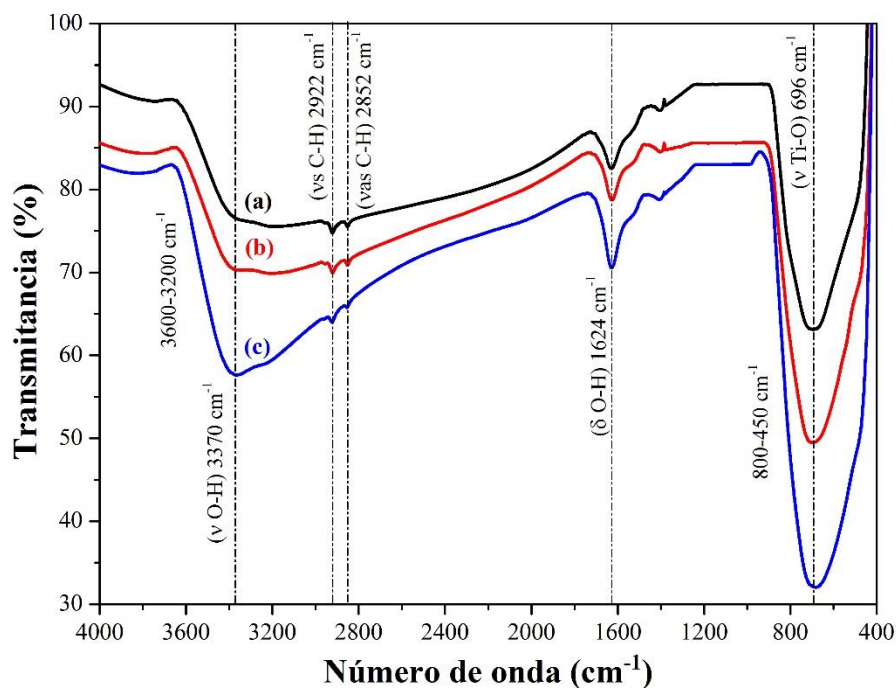
**Tabla 3.3.** Intensidades y anchura a media altura (FWHM) de los desplazamientos Raman atribuidos a la banda característica del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa alrededor de  $144\text{ cm}^{-1}$ .

Material	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad (u.a.)	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
T00	144.29	25708	12.3962
TUS26	145.46	14626	14.6669
TUS50	145.59	8891	14.7907
TAGB	145.59	8660	16.2853
TUS26B	147.37	11670	17.0495
TUS50B	146.80	8008	16.9114
TAGFe	146.67	16413	15.2382
TUS26Fe	147.48	13603	15.5583
TUS50Fe	147.35	9652	16.5054
TAGBFe	146.80	6084	17.3157
TUS26BFe	148.00	9779	18.4883
TUS50BFe	148.05	9946	18.4530



### 3.4. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los materiales sin modificar, modificados con B y/o Fe y puro fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo. Esta técnica permitió identificar vibraciones moleculares de las especies participantes de los materiales sintetizados.



**Figura 3.24.** Espectros FTIR de los materiales sin modificar: (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50.

Los espectros de infrarrojo del material puro y los materiales sin modificar **T00**, **TUS26** y **TUS50** se muestran en la Figura 3.24. La amplia banda en el rango de 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  con un mínimo centrado en 3370  $\text{cm}^{-1}$  y la banda asignada a 1624  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a modos vibracionales de las moléculas de agua, correspondientes a vibraciones tipo estiramiento en grupos hidroxilo (O-H) y vibraciones tipo flexión (H-O-H) en moléculas de agua adsorbidas físicamente sobre la superficie de la titania [73, 74]. La reducción en la intensidad de estas bandas en los materiales **T00** y **TUS26** reveló una mayor remoción de agua superficial en comparación con el catalizador **TUS50**. Las bandas localizadas a 2922 y 2852  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a modos vibracionales de estiramientos simétricos y asimétricos (C-H) de grupos alquilo remanentes de la síntesis sol-gel [46, 75]. La amplia banda en el rango de 800-450

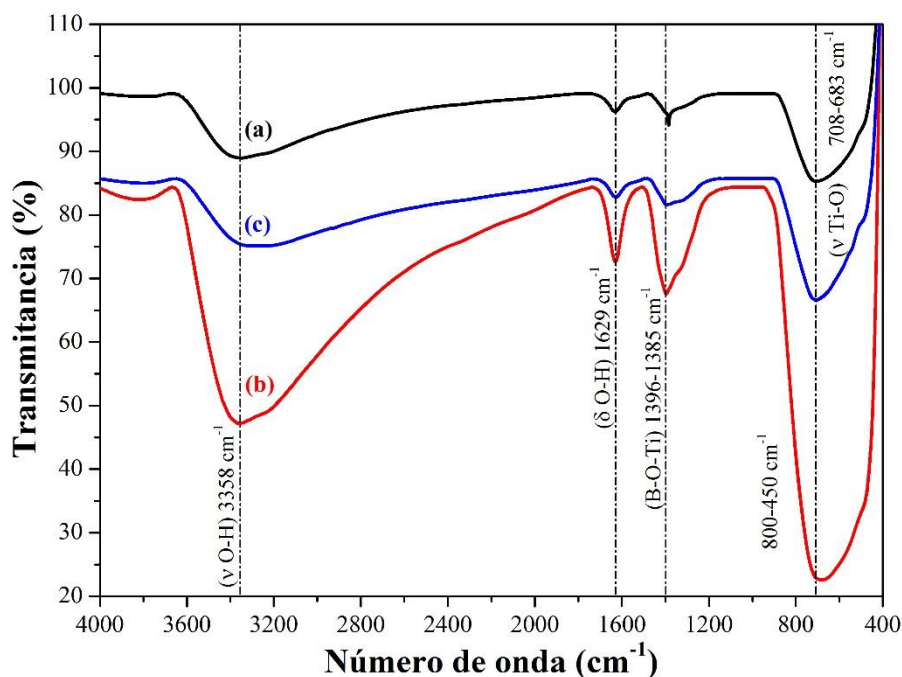
$\text{cm}^{-1}$ , con mínimo centrado en  $696 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración tipo simétrico de los enlaces Ti-O-Ti, los cuales se forman en la síntesis sol-gel [26, 73].

Los espectros de infrarrojo de los materiales modificados con boro **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B** se muestran en la Figura 3.25. Estos materiales presentaron una amplia banda con un mínimo centrado en  $3358 \text{ cm}^{-1}$  característica de modos vibracionales tipo estiramiento de los grupos (O-H) y otra señal en  $1629 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a flexiones en los enlaces (H-O-H) correspondientes a moléculas de agua adsorbidas físicamente en los materiales de  $\text{TiO}_2$  modificados con B. Las bandas localizadas a  $2922$  y  $2852 \text{ cm}^{-1}$  no se observaron en estos materiales, debido a un mayor rendimiento de las reacciones de hidrólisis y condensación generado por efecto del dopaje con boro. Así mismo, en el material **TAGB** se aprecia una banda en  $1385 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en los materiales **TUS26B** y **TUS50B** esta banda se corrió a  $1396 \text{ cm}^{-1}$ , esta señal se asocia con especies de boro tricoordinado (en la forma  $\text{B}^{3+}$ ), atribuida a enlaces B-O-Ti en la estructura del  $\text{TiO}_2$  [59, 76, 77]. Confirmándose mediante estas señales el anclaje de boro en la estructura del dióxido de titanio, tal como lo indicó el análisis de XRD realizado a estos mismos materiales.

May Lozano y col. [59], sintetizaron  $\text{TiO}_2$  dopado con boro, observaron que a medida que incrementan la cantidad de agua en la síntesis, la hidrólisis se ve favorecida y las especies de boro son fácilmente atrapadas en la estructura de la titania; encontrando una correlación entre las bandas a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  característica de flexiones en los enlaces (H-O-H) de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los materiales y a  $1398 \text{ cm}^{-1}$  asignada a vibraciones de boro tricoordinado, mostrando un comportamiento proporcional entre ambas bandas.

En este trabajo la síntesis de los catalizadores modificados con boro se realizó con una solución acuosa precursora de ácido bórico, para depositar un contenido teórico de 2% peso de B; ocupando de esta manera un mayor contenido de agua en su preparación. Observando una correlación directa y proporcional entre las bandas atribuidas a agua físisorbida a  $1629 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas asociadas con las especies de B en  $1385$  y  $1396 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que un efecto sinérgico entre el dopaje con boro y el uso de agua a un mayor contenido causaron en

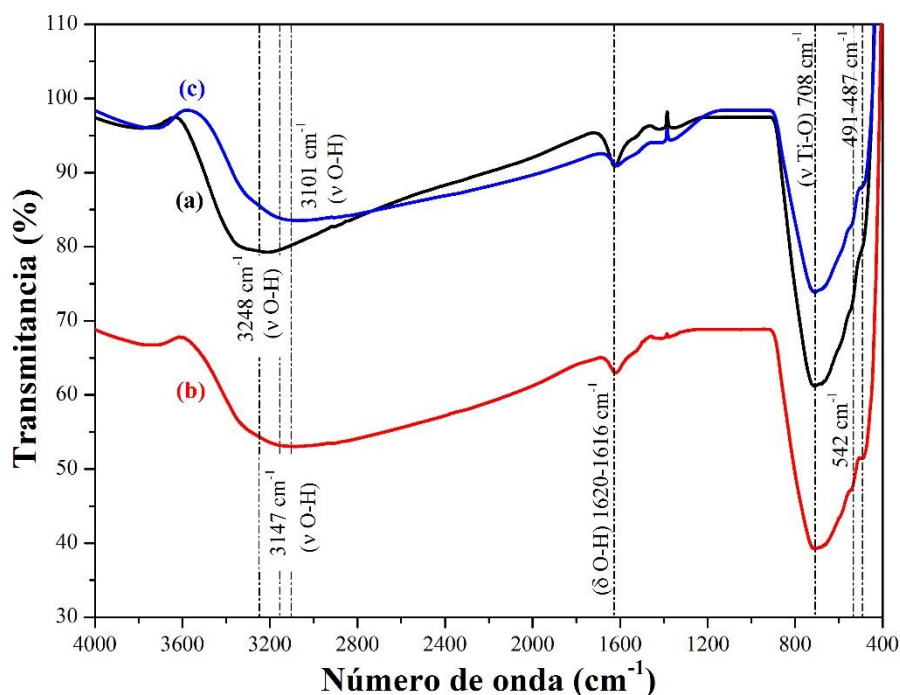
los espectros FTIR, una señal más intensa y amplia de las especies de boro sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , para las bandas antes mencionadas. Los picos centrados con mínimos en  $708 \text{ cm}^{-1}$  para los materiales **TAGB** y **TUS26B**, y  $683 \text{ cm}^{-1}$  para el material **TUS50B** son característicos al modo de vibración tipo simétrico de los enlaces Ti-O-Ti.



**Figura 3.25.** Espectros FTIR de los materiales modificados con B: (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.

Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los materiales modificados con hierro **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe** se muestran en la Figura 3.26. Estos materiales presentaron una banda con un mínimo centrado en  $3248$ ,  $3147$  y  $3101 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, característica de vibraciones tipo estiramiento en los grupos (O-H), así como una señal secundaria en  $1620 \text{ cm}^{-1}$  para los materiales **TAGFe** y **TUS50Fe**, y  $1616 \text{ cm}^{-1}$  para el material **TUS26Fe**, atribuidas a flexiones en los enlaces (H-O-H) correspondientes a las moléculas de agua adsorbidas físicamente en los materiales de  $\text{TiO}_2$  modificados con Fe. De manera análoga a los materiales modificados con B, no se observaron remanentes de grupos alquilo debido posiblemente a un mayor rendimiento de las reacciones de hidrólisis y condensación por efecto del dopaje con Fe. Los picos centrados con mínimos en  $708 \text{ cm}^{-1}$  para los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe** se deben al modo de vibración tipo simétrico de los enlaces Ti-O-Ti, en la banda amplia en el rango  $800\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ . Se observaron dos hombros

adicionales para estos materiales en esta región; en  $542\text{ cm}^{-1}$  para todos los materiales de Fe [78] y en  $491\text{ cm}^{-1}$  para los materiales **TAGFe** y **TUS50Fe**, y en  $487\text{ cm}^{-1}$  para el **TUS26Fe** [74]. Esto puede ser debido al anclaje de especies de Fe con vibraciones de enlace Ti-O-Fe sobre la superficie del óxido de titanio.



**Figura 3.26.** Espectros FTIR de los materiales modificados con Fe: (a) **TAGFe**, (b) **TUS26Fe** y (c) **TUS50Fe**.

Por último, los espectros de infrarrojo de los materiales co-dopados modificados con boro y hierro **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe** se muestran en la Figura 3.27. Estos materiales presentaron una banda con un mínimo centrado en  $3186$ ,  $3265$  y  $3242\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, esta banda es característica de vibraciones tipo estiramiento en los grupos (O-H) y otra en  $1625\text{ cm}^{-1}$  para los materiales **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**, asociadas a flexiones en los enlaces (H-O-H) en las moléculas de agua adsorbidas físicamente en los materiales mixtos. Se observó un predominio del comportamiento de los materiales modificados con boro, presentándose en los materiales **TAGBFe** y **TUS50BFe** una banda en  $1346\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el material **TUS26BFe** se presentó en  $1369\text{ cm}^{-1}$ , esta banda se atribuye a especies de boro tricoordinado (en la forma  $\text{B}^{3+}$ ), asociado a enlaces B-O-Ti en la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Los picos centrados con mínimos en  $714\text{ cm}^{-1}$  para estos materiales, se deben al modo de vibración tipo simétrico de los enlaces Ti-O-Ti. No se observaron los

hombros adicionales pertenecientes a las especies de Fe, posiblemente debido al mayor contenido de boro y la alta dispersión del hierro en la estructura de la titania. En la Tabla 3.4, se resumen las bandas de infrarrojo encontradas en los materiales sintetizados.

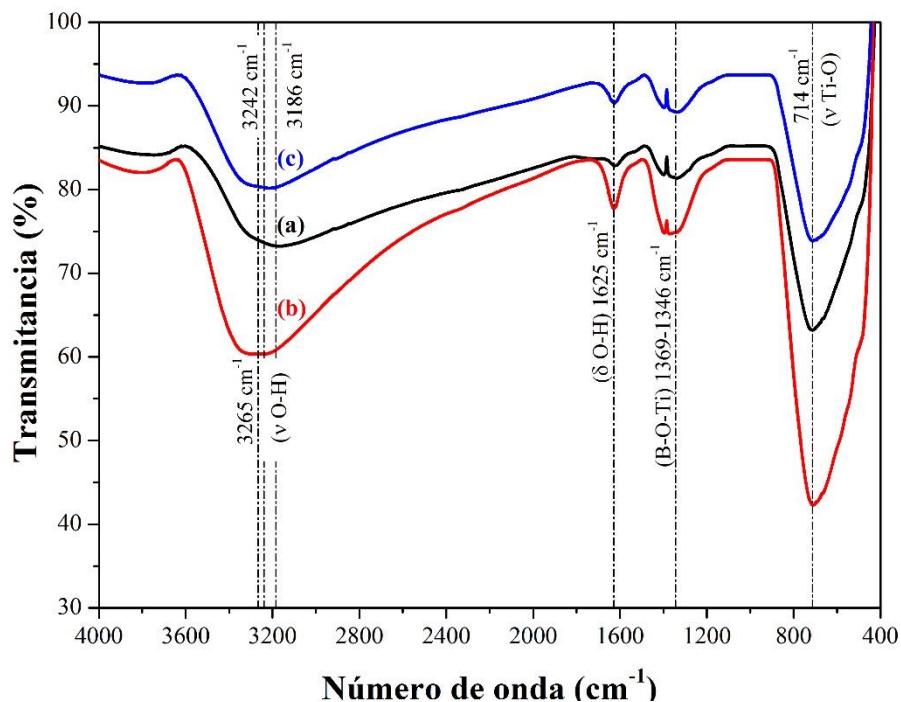


Figura 3.27. Espectros FTIR de los materiales modificados con B-Fe: (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.

Tabla 3.4. Bandas de infrarrojo en los espectros de los materiales de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

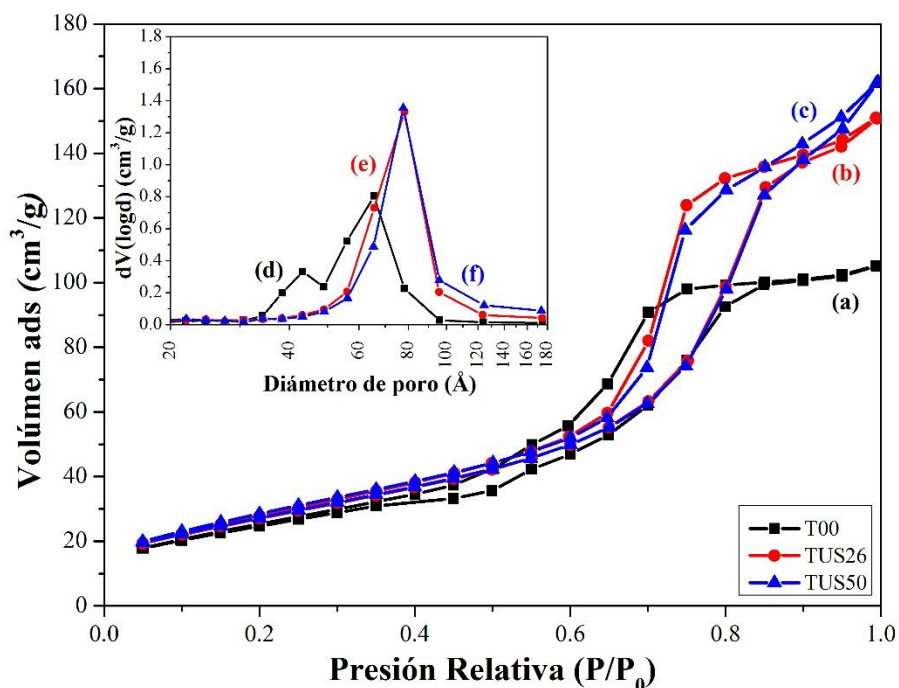
Material	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) y modo vibracional					
	ν O-H	ν <sub>s</sub> C-H	ν <sub>as</sub> C-H	δ O-H	B-O-Ti	ν Ti-O
T00	3370	2922	2852	1624	—	696
TUS26	3370	2922	2852	1624	—	696
TUS50	3370	2922	2852	1624	—	696
TAGB	3358	—	—	1629	1385	708
TUS26B	3358	—	—	1629	1396	708
TUS50B	3358	—	—	1629	1396	683
TAGFe	3248	—	—	1620	—	708
TUS26Fe	3147	—	—	1616	—	708
TUS50Fe	3101	—	—	1620	—	708
TAGBFe	3186	—	—	1625	1346	714
TUS26BFe	3265	—	—	1625	1369	714
TUS50BFe	3242	—	—	1625	1346	714

### 3.5. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales (tipo de porosidad, área superficial  $A_s$ , distribución de tamaño de poro  $D_p$  y volumen de poro  $V_p$ ) de los materiales sintetizados fueron determinadas por fisisorción de nitrógeno.

La Figura 3.28 (a), (b) y (c) muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales **T00**, **TUS26** y **TUS50**. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, estos materiales presentaron isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos en el rango de 2-50 nm, con ciclos de histéresis tipo H1 representativos de materiales sólidos con tamaño y forma uniformes; estos sólidos consisten en partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. Las ramas de adsorción y desorción se identifican por ser casi verticales y paralelas. A altas presiones relativas ( $P/P_0$ ), la adsorción en los mesoporos conduce a la formación de multicapas produciendo la condensación y un fuerte aumento del volumen de adsorción [47, 48]. El área superficial de estos materiales se determinó mediante la rama de adsorción a bajas presiones relativas entre 0.05-0.30 por el método BET, obteniéndose áreas específicas de 91, 100 y 101  $m^2/g$  para los materiales **T00**, **TUS26** y **TUS50** respectivamente. Los resultados mostrados por XRD revelaron una reducción en el tamaño de cristalito, mismos que se confirmaron mediante espectroscopia Raman. Esta reducción en el tamaño de cristalito contribuyó en el aumento de área superficial de los materiales con ultrasonido **TUS26** y **TUS50**, incrementando 10 y 11 % con respecto al material puro. Por otro lado, la Figura 3.28 (d), (e) y (f) muestra la distribución de tamaño y volumen de poro de los materiales puro y sin modificar. El diámetro y el volumen de poro se determinó a través de la rama de desorción a presiones relativas altas entre 0.42-0.98 por el método BJH, obteniéndose  $D_p$  de 6.6, 7.8 y 7.8 nm, y  $V_p$  de 0.17, 0.25 y 0.26  $cm^3/g$  para los materiales **T00**, **TUS26** y **TUS50**. Los tamaños de poro confirman la mesoporosidad de estos materiales tal como lo describe el tipo de isoterma y el ciclo de histéresis. Se observó una distribución de tamaño de poro bimodal para el material **T00** (4.4 y 6.6 nm); se infiere que esta distribución bimodal es la causante de la doble señal exotérmica sin pérdida de peso atribuible a la transición de las fases anatasa-rutilo, referida en el apartado 3.1 Análisis térmicos TGA-DTA en el material **T00**. Se sugiere que esta doble distribución

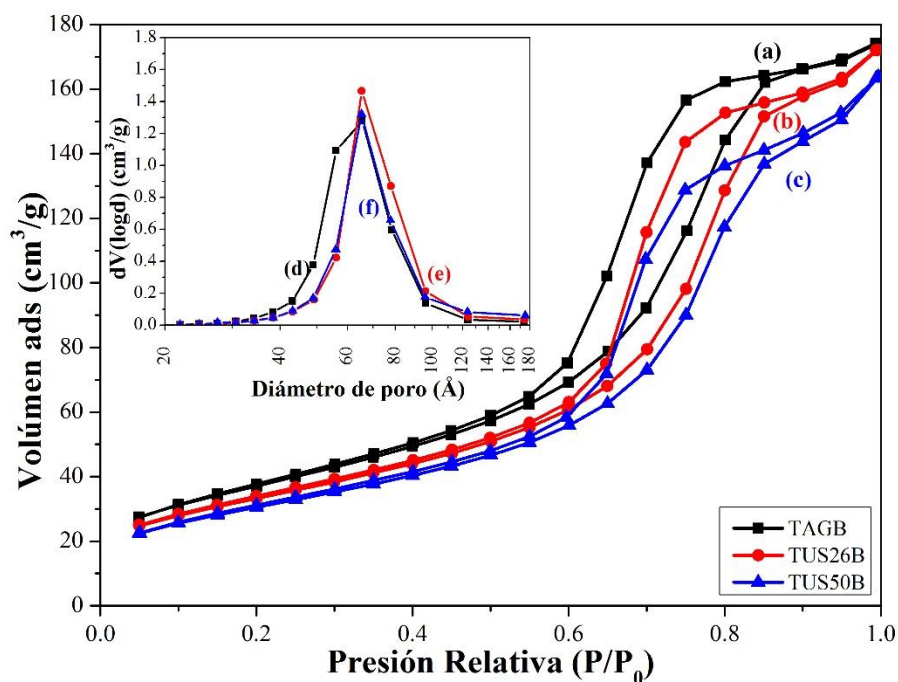
de tamaño de poro pueda ser debido a dos grupos principales de cristales, en los cuales la transición de fase anatasa a rutilo para los cristales de mayor tamaño pudiera llevarse a cabo a una temperatura más baja (617 °C) y para los cristales de menor tamaño a una temperatura mayor (753 °C), debido al efecto de impedimento estérico ocasionado por los diferentes tamaños de cristal.



**Figura 3.28.** Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sin modificar (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Distribución de tamaño de poro  $D_p$  de los materiales sin modificar (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, se muestran en la Figura 3.29 (a), (b) y (c). Estos materiales también presentaron isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H1 representativos de materiales sólidos con tamaño y forma uniformes [79]. El área superficial de estos materiales se determinó mediante la rama de adsorción a bajas presiones, obteniéndose áreas específicas de 134, 120 y 110 m<sup>2</sup>/g para los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B** respectivamente superiores a sus contrapartes sin modificar, este incremento en el área superficial es debido a la reducción del tamaño de cristalito por efecto de la incorporación del boro en la estructura del TiO<sub>2</sub>, como lo revelan los resultados de XRD y espectroscopia Raman, este aumento del área superficial en los materiales modificados

**TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, incremento 47, 32 y 21 % con respecto al material puro. Adicionalmente, la Figura 3.29 (d), (e) y (f) muestra la distribución de tamaño y el volumen de poro de los materiales modificados con B. El diámetro y el volumen de poro se determinaron a través de la rama de desorción a presiones relativas altas, obteniéndose  $D_p$  de 6.6, 6.5 y 6.5 nm, y  $V_p$  de 0.28, 0.28 y 0.26  $\text{cm}^3/\text{g}$  para los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**. Un comportamiento similar en el área superficial y  $V_p$  fue reportado por D. H. Quiñones y col. [80]. Todos los materiales presentaron distribuciones de poro monomodales, además de estructura mesoporosa.

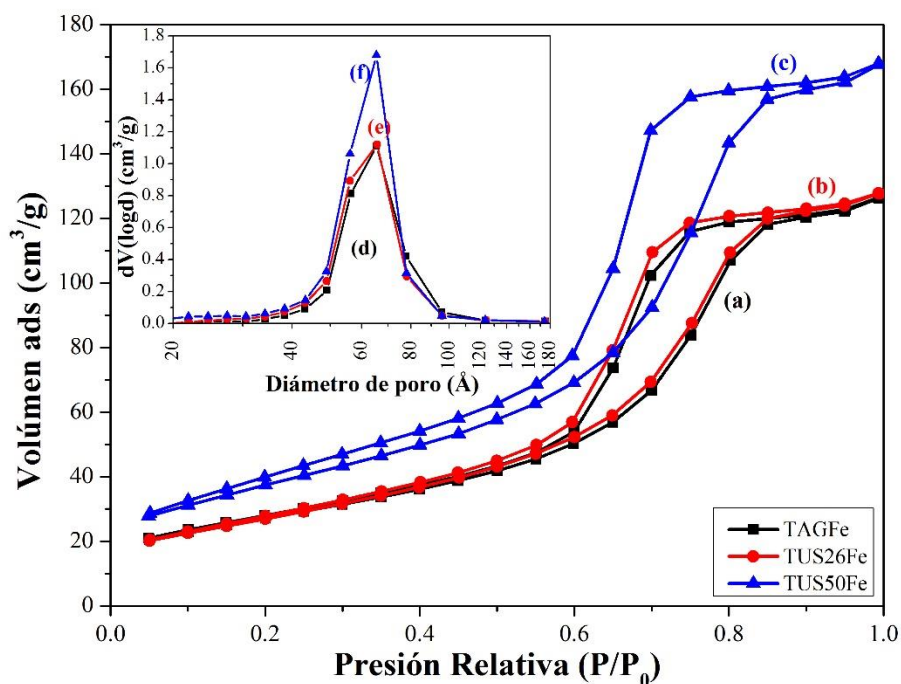


**Figura 3.29.** Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) **TAGB**, (b) **TUS26B** y (c) **TUS50B**. Distribución de tamaño de poro  $D_p$  de los materiales (d) **TAGB**, (e) **TUS26B** y (f) **TUS50B**.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales modificados con hierro, se muestran en la Figura 3.30 (a), (b) y (c). Estos materiales presentaron isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H1 representativos de materiales sólidos con tamaño y forma uniformes [67, 74]. El área superficial obtenida fue de 98, 99 y 135  $\text{m}^2/\text{g}$  para los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe** respectivamente; observándose un incremento del 8, 9 y 48 % en el área superficial en los materiales antes mencionados respecto del material puro. Los resultados obtenidos por



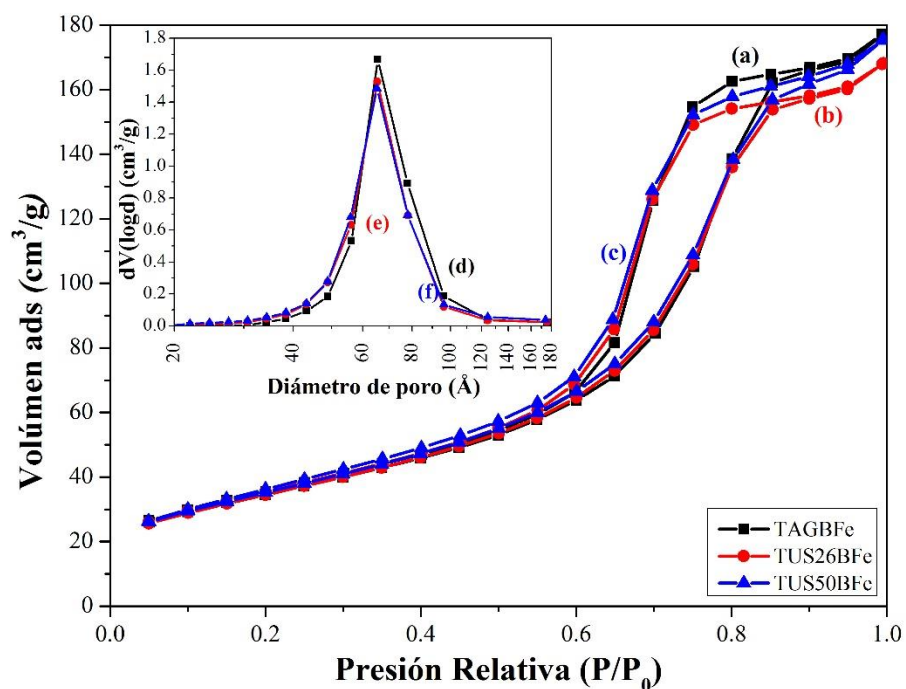
XRD y espectroscopia Raman mostraron una pequeña variación en la reducción en el tamaño de cristalito, en relación a sus homólogos **TUS26** y **TUS50**, en tanto que el material **TAGB** si presentó una reducción considerable en el  $D_p$ . Además, la Figura 3.30 (d), (e) y (f) muestra la distribución de tamaño y volumen de poro de los materiales modificados sólo con Fe. El diámetro y el volumen de poro se determinaron a través de la rama de desorción a presiones relativas altas, obteniéndose  $D_p$  de 6.5, 6.6 y 6.5 nm, y  $V_p$  de 0.20, 0.21 y 0.27  $\text{cm}^3/\text{g}$  para los materiales **TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe**. Estos materiales presentaron distribuciones de poro monomodales y estructura mesoporosa.



**Figura 3.30.** Isothermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) **TAGFe**, (b) **TUS26Fe** y (c) **TUS50Fe**. Distribución de tamaño de poro  $D_p$  de los materiales (d) **TAGFe**, (e) **TUS26Fe** y (f) **TUS50Fe**.

Finalmente, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales copodados con B-Fe, se muestran en la Figura 3.31 (a), (b) y (c). Los cuales presentaron isothermas tipo IV y ciclos de histéresis tipo H1 características de sólidos mesoporosos, con tamaño y forma uniformes. El área superficial obtenida fue de 125, 125 y 128  $\text{m}^2/\text{g}$  para los materiales **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe** respectivamente; observándose un incremento de 37, 37 y 41 % en el área superficial en los materiales antes mencionados respecto del material puro. Los patrones de XRD revelaron que estos materiales poseen los

tamaños de cristalito más pequeños dentro de la gama de catalizadores sintetizados en este trabajo, lo cual se confirmó por espectroscopia Raman, para los materiales co-dopados modificados con B-Fe. Asimismo, la Figura 3.31 (d), (e) y (f) muestra la distribución de tamaño y volumen de poro de los materiales mixtos de B-Fe. El diámetro y el volumen de poro se determinaron a través de la rama de desorción a presiones relativas altas, obteniéndose  $D_p$  de 6.5 nm para todos los materiales co-dopados y  $V_p$  de 0.29, 0.27 y 0.28  $\text{cm}^3/\text{g}$  para los materiales **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**. De manera similar a los materiales previamente descritos, los materiales co-dopados también presentaron distribuciones de poro monomodales y estructura mesoporosa.



**Figura 3.31.** Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe. Distribución de tamaño de poro  $D_p$  de los materiales (d) TAGBFe, (e) TUS26BFe y (f) TUS50BFe.

Por otro lado, Q. Sheng y col. [81], reportaron la porosidad (P) de los catalizadores preparados en su investigación, a partir del volumen de adsorción de nitrógeno ( $V_d$ ) a condiciones STP, obtenido de la rama de adsorción de la isoterma, y el volumen de poro ( $V_p$ ); los cuales fueron calculados mediante las siguientes relaciones:

$$V_p = 1.547 \times 10^{-3} V_d \tag{3.4}$$

$$P = \frac{V_p}{V_p + 0.27} \quad (3.5)$$

Las porosidades de los materiales sintetizados y el resto de las propiedades texturales determinadas en esta sección por fisisorción de nitrógeno, se resumen en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Propiedades texturales de los materiales de dióxido de titanio sintetizados.

Material	Área superficial As (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Volumen poro V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	Diámetro poro D <sub>p</sub> (nm) <sup>b</sup>	Porosidad (%)
T00	91	0.17	66	39.05
TUS26	100	0.25	78	47.67
TUS50	101	0.26	78	49.06
TAGB	134	0.28	66	51.09
TUS26B	120	0.28	65	50.46
TUS50B	110	0.26	65	49.25
TAGFe	98	0.20	65	43.04
TUS26Fe	99	0.21	66	43.75
TUS50Fe	135	0.27	65	50.28
TAGBFe	125	0.29	65	51.35
TUS26BFe	125	0.27	65	50.09
TUS50BFe	128	0.28	65	51.26

<sup>a</sup>Estimado mediante la ecuación de BET.

<sup>b</sup>Determinado a partir del método BJH.

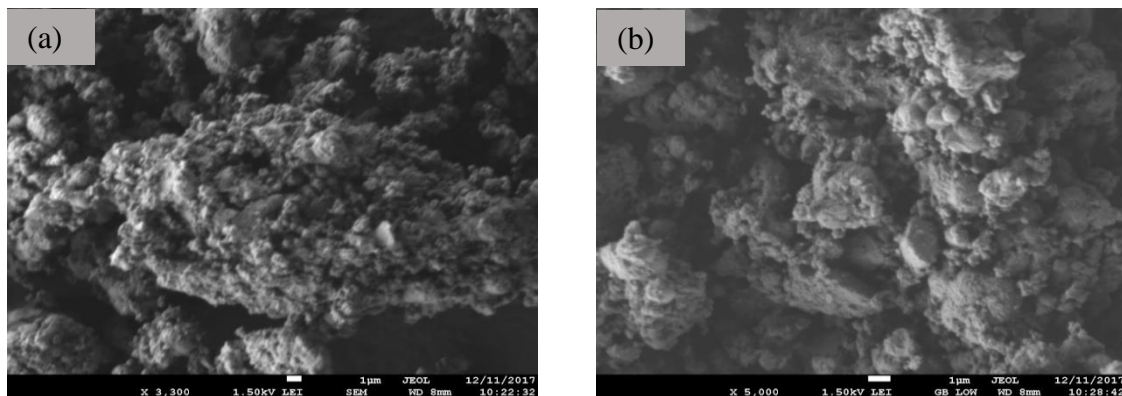
De manera general, estos resultados nos revelan un aumento mayor en el área superficial y el volumen de poro para los materiales modificados con boro; observándose materiales mesoporosos con una porosidad más elevada. Un comportamiento similar se observó en los materiales co-dopados. Sin embargo, los materiales modificados únicamente con hierro no promovieron un comportamiento análogo al metaloide, a excepción del material **TUS50Fe**.

### 3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las muestras de los catalizadores (**TUS26**, **TUS26B**, **TUS26Fe**, **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**) sintetizados en este trabajo se analizaron por SEM-EDS. Con la finalidad de

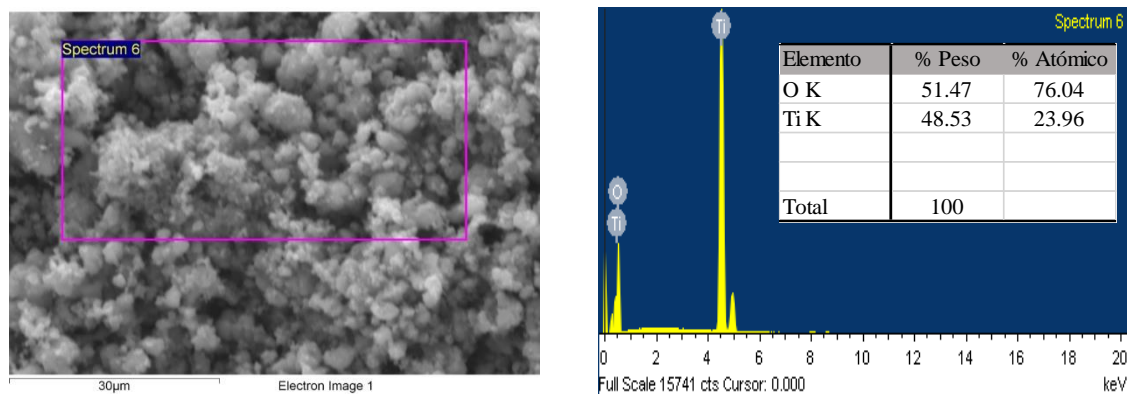
caracterizar la superficie y morfología de estos e identificar y cuantificar las especies dopantes de boro y fierro sobre la estructura de la titania.

Las micrografías mostradas en la Figura 3.32, correspondientes al material **TUS26**, exhiben un conglomerado de partículas esféricas entre 0.33-0.89  $\mu\text{m}$ , los cuales tienden a la formación de monolitos, posiblemente debido al efecto de la reducción del tamaño de cristalito y a las condiciones de temperatura y presión ejercidas durante el tratamiento con ultrasonido. Además, se observa un material poroso, lo cual coincide con los resultados revelados por el análisis de la isoterma de adsorción-desorción y la distribución de poro evaluada por el método BJH; lo cual resulta de sólidos mesoporosos con agregados de partículas esféricas.



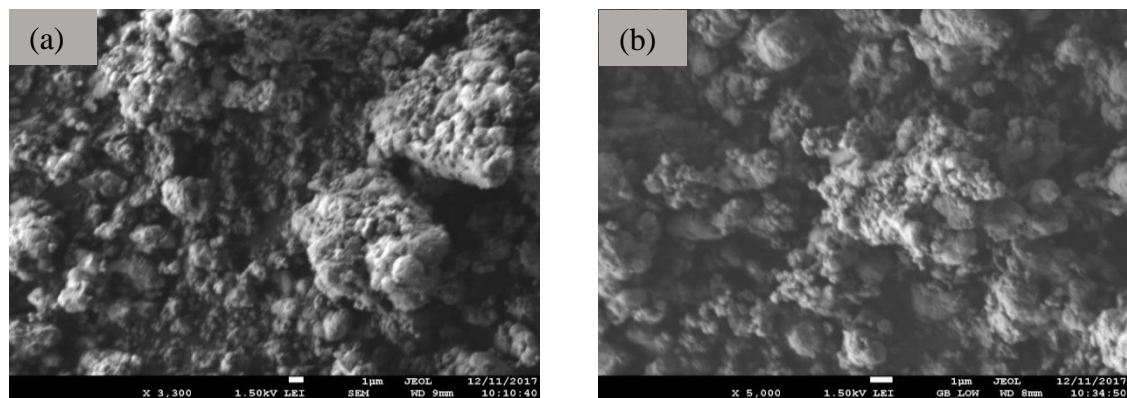
**Figura 3.32.** Micrografías del material TUS26: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.

En la Figura 3.33, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Esta caracterización permitió cuantificar mediante un análisis estequiométrico la composición molar de cada uno de los elementos participantes en la estructura del dióxido de titanio del material **TUS26**, obteniéndose para el Ti 1.014 mmol (48.53 % en peso) y para el O 3.217 mmol (51.47 % en peso); es decir,  $\text{Ti}_{1.014}\text{O}_{3.217}$ .



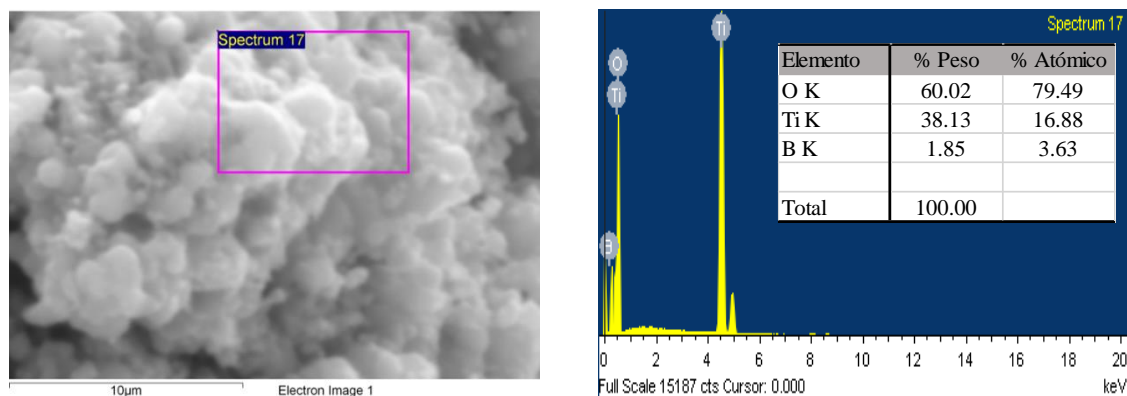
**Figura 3.33.** Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26.

El material modificado con B y dispersado con US a 26 W (**TUS26B**), presentó un conglomerado de partículas esféricas entre 0.33-0.84 µm, Figura 3.34, los cuales tienden a la formación de monolitos por efecto de la irradiación ultrasónica; desarrollándose un material poroso, lo cual se correlaciona con lo observado por fisisorción de nitrógeno, que confirma un sólidos mesoporoso con agregados de partículas esferoidales.



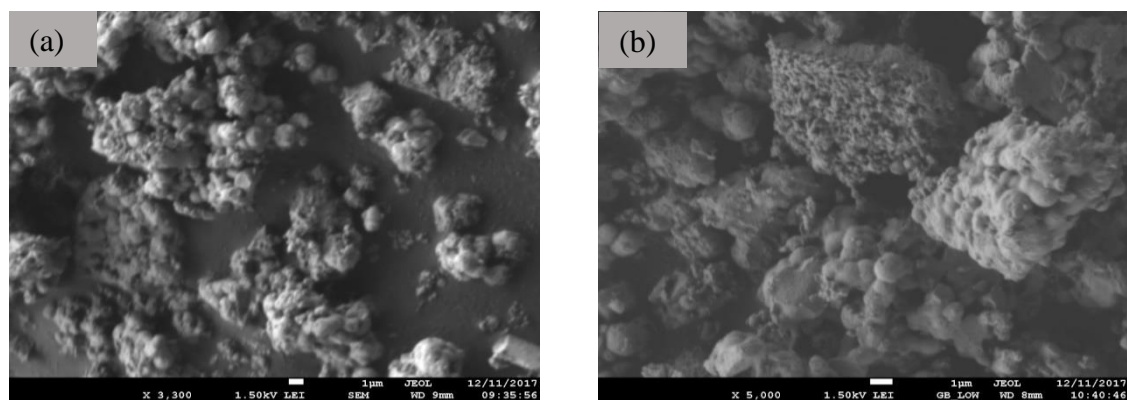
**Figura 3.34.** Micrografías del material TUS26B: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.

En la Figura 3.35, se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el material **TUS26B**. Este análisis permitió corroborar la presencia de boro en este catalizador, cuyo anclaje se confirmó también a través de los análisis de XRD y espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Además, se estimó la composición molar de cada elemento constituyente en la estructura del **TUS26B**, obteniéndose para el B 0.171 mmol (1.85 % en peso), Ti 0.797 mmol (38.13 % en peso) y para el O 3.751 mmol (60.02 % en peso); proponiéndose la siguiente fórmula molecular  $B_{0.171}-Ti_{0.797}O_{3.751}$ .



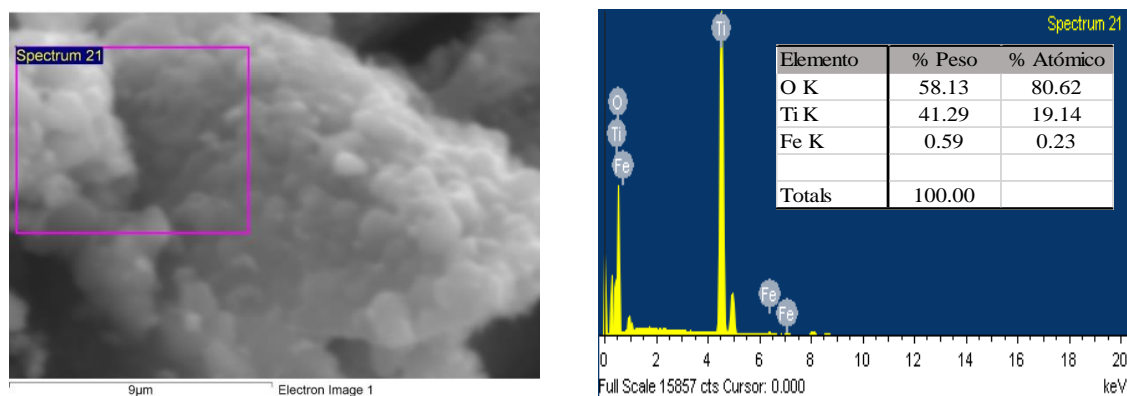
**Figura 3.35.** Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26B.

En la Figura 3.36, se muestran las micrografías del material **TUS26Fe**, el cual presentó un conglomerado de partículas esféricas entre 0.22-0.67  $\mu\text{m}$ , los cuales tienden a la formación de monolitos por efecto de la irradiación ultrasónica; desarrollándose un material poroso, lo cual se correlaciona con lo observado por fisisorción de nitrógeno.



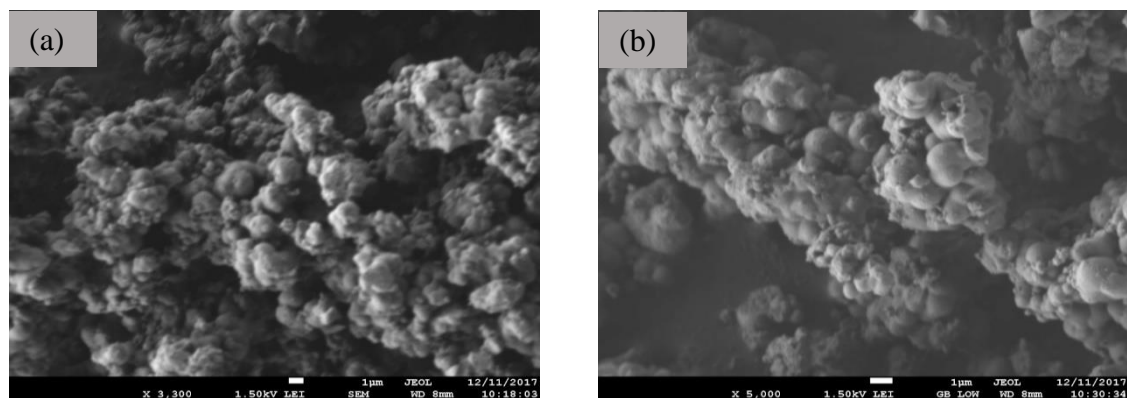
**Figura 3.36.** Micrografías del material TUS26Fe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.

Los resultados obtenidos por EDS para el material **TUS26Fe**, se muestran en la Figura 3.37. Mediante esta caracterización se confirmó la presencia de hierro en la estructura de este material. La composición molar de cada elemento constituyente en la estructura del **TUS26Fe**, se estimó a través de un análisis estequiométrico, obteniéndose para el Fe 0.011 mmol (0.59 % en peso), Ti 0.862 mmol (41.29 % en peso) y para el O 3.633 mmol (58.13 % en peso); es decir,  $\text{Fe}_{0.011}\text{—Ti}_{0.862}\text{O}_{3.633}$ .

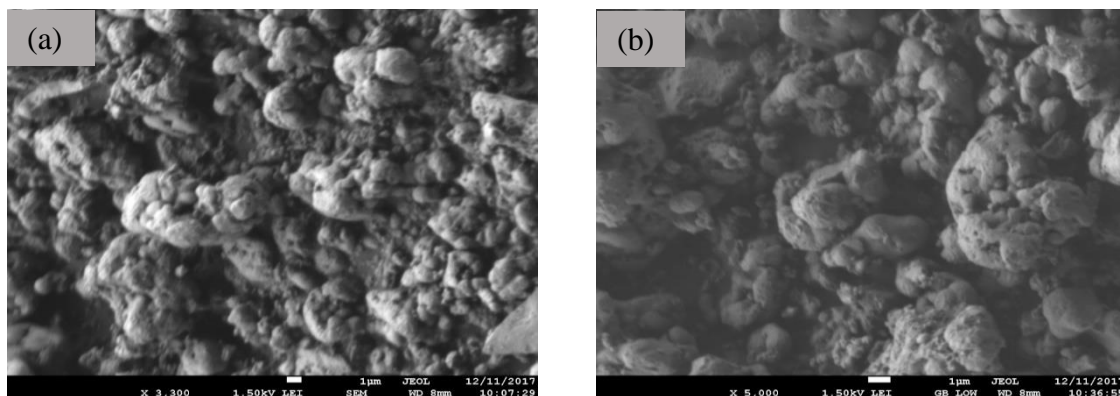


**Figura 3.37.** Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26Fe.

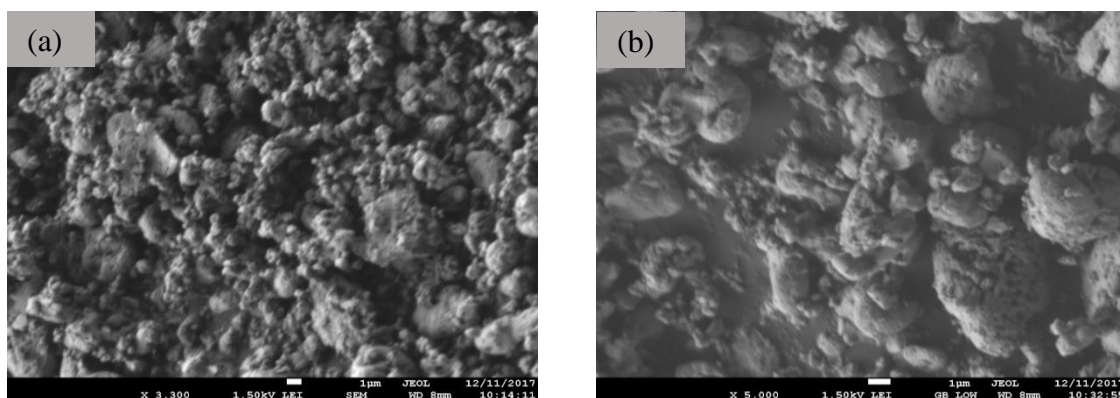
Por otro lado, la morfología de los catalizadores co-dopados **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**, se muestran en las Figuras 3.38-3.40. El material **TAGBFe** presentó conglomerados de partículas esféricas entre 0.30-1.30  $\mu\text{m}$ ; mientras que los materiales **TUS26BFe** y **TUS50BFe** presentaron monolitos de partículas esféricas entre 0.30-1.0  $\mu\text{m}$ . La tendencia a la formación de monolitos en los materiales dispersados con irradiación ultrasónica puede ser debida al efecto de la reducción del tamaño de cristalito y a las condiciones de temperatura y presión ejercidas durante el tratamiento con ultrasonido. Todos los materiales co-dopados son sólidos porosos, lo que se confirma con los resultados presentados por fisisorción de nitrógeno.



**Figura 3.38.** Micrografías del material TAGBFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.



**Figura 3.39.** Micrografías del material TUS26BFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.



**Figura 3.40.** Micrografías del material TUS50BFe: (a) magnificación a 3300X y (b) magnificación a 5000X.

Finalmente, los resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de los materiales **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**, se muestran en las Figuras 3.41-3.43. Esta caracterización permitió confirmar la presencia de boro y hierro en los materiales co-dopados, la composición molar de los constituyentes en la estructura del dióxido de titanio de los materiales **TAGBFe**, **TUS26** y **TUS50BFe**, se determinó utilizando un análisis estequiométrico, obteniéndose para el material **TAGBFe** [B 0.202 mmol (2.19 % en peso), Fe 0.013 mmol (0.71 % en peso), Ti 1.045 mmol (50.02 % en peso) y para el O 2.943 mmol (47.09 % en peso)], para el material **TUS26BFe** [B 0.169 mmol (1.83 % en peso), Fe 0.010 mmol (0.54 % en peso), Ti 0.804 mmol (38.49 % en peso) y para el O 3.696 mmol (59.14 % en peso)] y para el material **TUS50BFe** [B 0.347 mmol (3.75 % en peso), Fe 0.008 mmol (0.45 % en peso), Ti 0.751 mmol (35.96 % en peso) y para el O 3.741 mmol (59.85 % en peso)].



En general, los resultados mostraron cantidades reales semejantes a los porcentajes teóricos, como se muestra en la Tabla 3.6.

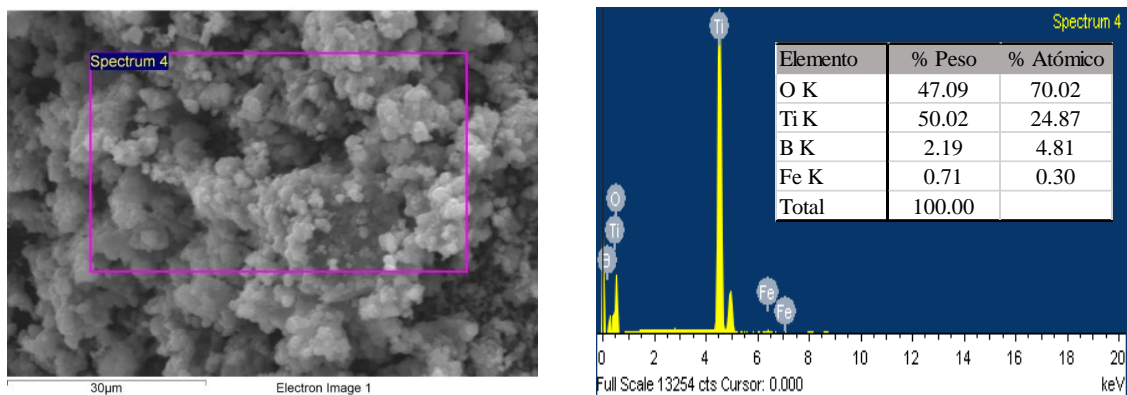


Figura 3.41. Espectroscopia de energía dispersiva del material TAGBFe.

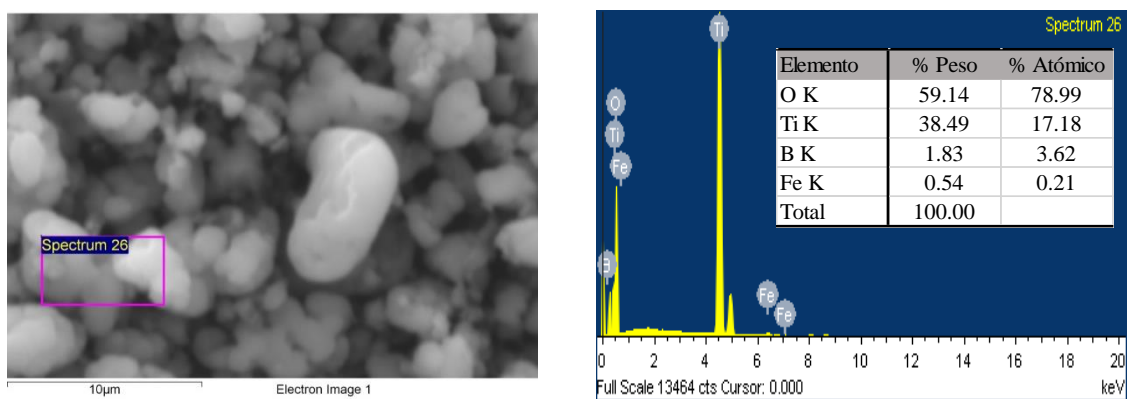


Figura 3.42. Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS26BFe.

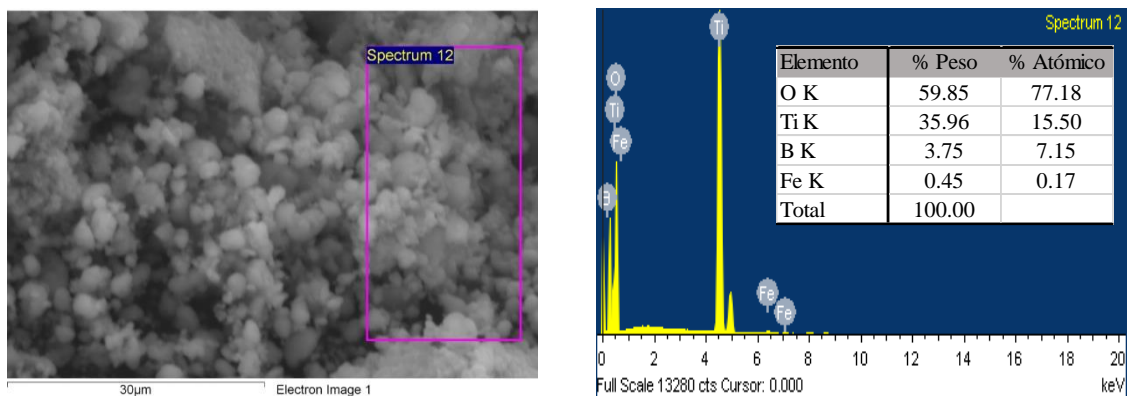


Figura 3.43. Espectroscopia de energía dispersiva del material TUS50BFe.

**Tabla 3.6.** Porcentaje en peso teórico y real de B y/o Fe depositados sobre los óxidos de titanio sintetizados.

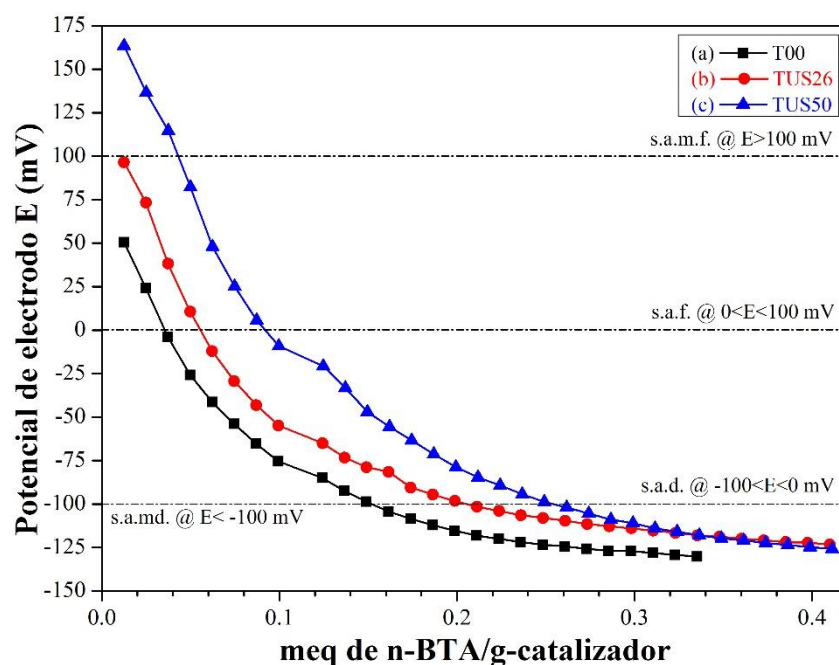
Material	% peso (teórico)		% peso (depositado)	
	B	Fe	B	Fe
TUS26	—	—	—	—
TUS26B	2	—	1.85	—
TUS26Fe	—	1	—	0.59
TAGBFe	2	1	2.19	0.71
TUS26BFe	2	1	1.83	0.54
TUS50BFe	2	1	3.75	0.45

### 3.7. Titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA)

La determinación de la acidez superficial (fuerza, cantidad de sitios ácidos y acidez total) de los materiales sintetizados en este trabajo se realizó mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. El criterio adoptado para la interpretación de los resultados establece que la máxima fuerza ácida (MFA) de los sitios se determina por el potencial de electrodo inicial ( $E_i$ ) expresado en mV. La distribución de los sitios ácidos o de la fuerza ácida de los sitios se clasifica de acuerdo al valor del potencial de electrodo E en la siguiente escala [49, 50]:  $E > 100$  mV (s.a.m.f. – sitios ácidos muy fuertes),  $0 < E < 100$  mV (s.a.f – sitios ácidos fuertes),  $-100 < E < 0$  mV (s.a.d. – sitios ácidos débiles) y  $E < -100$  mV (s.a.m.d. – sitios ácidos muy débiles).

Los perfiles de neutralización del material puro **T00** y de los materiales sin modificar preparados por dispersión ultrasónica **TUS26** y **TUS50**, se muestran en la Figura 3.44. Con base en la clasificación antes descrita, el material **T00** presentó una MFA de 52 mV, que corresponden a sitios ácidos fuertes. El efecto ultrasónico sobre el material puro causó una reducción en el tamaño de cristalito tal como refieren los resultados de XRD y espectroscopia Raman; además, un leve incremento en el área específica ocurrió para los materiales **TUS26** y **TUS50** de acuerdo con los resultados obtenidos por el método BET, por lo que la cantidad de sitios activos en la superficie de los catalizadores **TUS26** y **TUS50** se modificó, lo cual se corroboró con aumento en la MFA de 97 y 164 mV respectivamente. La MFA del catalizador

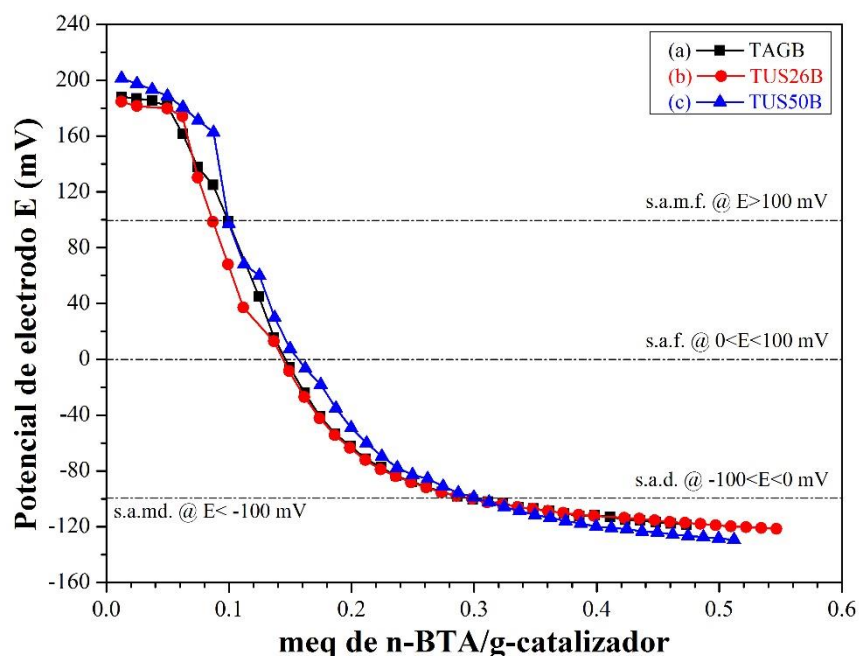
**TUS26** reveló la presencia de sitios ácidos fuertes, mientras que el **TUS50** exhibió la presencia de sitios ácidos muy fuertes. La acidez total desarrollada por estos materiales se estimó a través de un balance estequiométrico en relación al volumen gastado de amina y la masa del catalizador presente una vez que la meseta en el perfil de neutralización fue alcanzada. La acidez total para los materiales **T00**, **TUS26** y **TUS50** es 0.3352, 0.4100 y 0.4113 meq de n-BTA/g-catalizador, respectivamente. Confirmándose un aumento en la acidez por efecto del método de dispersión ultrasónico el cual contribuye a la reducción del tamaño de cristalito y en un aumento en el área superficial. Adicionalmente, se observó una modificación en la distribución de los sitios ácidos presentes en los materiales **TUS26** y **TUS50** respecto al material puro **T00**; estos resultados se muestran la Tabla 3.7 a fin de realizar una mejor comparativa entre los métodos de dispersión de los materiales sin modificar.



**Figura 3.44.** Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos sin modificar (a) **T00**, (b) **TUS26** y (c) **TUS50**.

En la Figura 3.45 se muestran los perfiles de neutralización de los materiales modificados con boro. Los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B** presentaron un aumento considerable en la MFA en comparación con el material puro, alcanzando valores en el orden de 188, 185 y 201 mV respectivamente, correspondientes a sitios ácidos muy fuertes.

Además, se observa que los materiales modificados con B en relación a sus homólogos dispersados, también incrementaron su acidez. Lo anterior como resultado de una mayor reducción en el tamaño de partícula y el aumento del área superficial debido a un efecto sinérgico entre el dopaje con boro (efecto estérico) y el método de dispersión, lo cual se correlaciona con los resultados mostrados por XRD, espectroscopia Raman y fisisorción de nitrógeno. Estos sólidos presentaron la mayor acidez total dentro de la gama de materiales sintetizados, alcanzando valores en el orden de 0.4731, 0.5467 y 0.5120 meq de n-BTA/g-catalizador. Este comportamiento en la acidez indica que la introducción del boro generó sitios ácidos [8, 12], modificando posiblemente la cantidad sitios ácidos de Lewis e incrementando la fuerza ácida [82] en los materiales sólidos de boro.

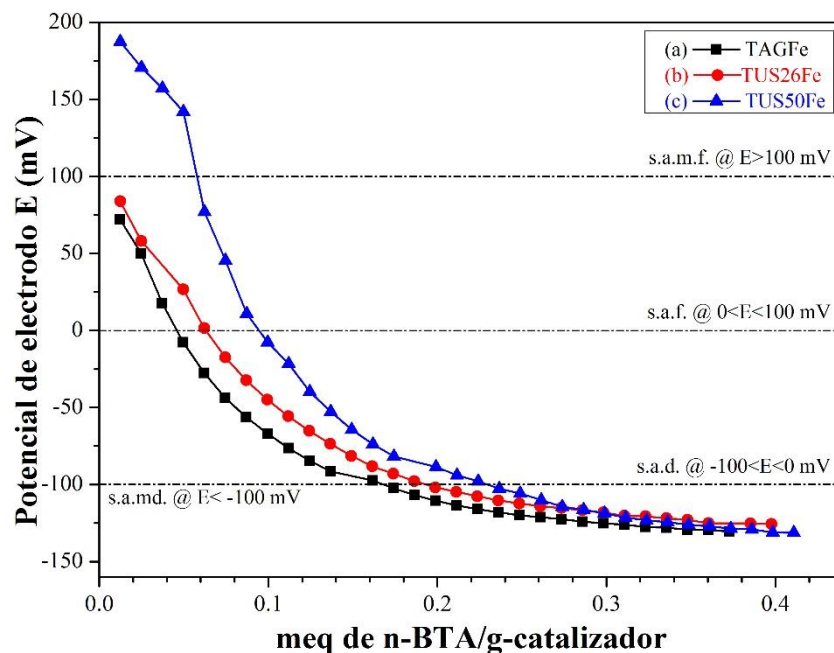


**Figura 3.45.** Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con boro (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B.

Por otro lado, los perfiles de neutralización de los materiales modificados con Fe se muestran en la Figura 3.46. Los materiales **TAGFe** y **TUS26Fe** mostraron un ligero incremento en la MFA en comparación con el material puro y sus homólogos dispersados, con valores de 72 y 84 mV respectivamente. Sin embargo, el material **TUS50Fe** mostró una MFA de 188 mV, incrementando considerablemente con respecto al material **T00**. Se observó un valor muy similar correspondiente a su homólogo dispersado **TUS50**, por lo que

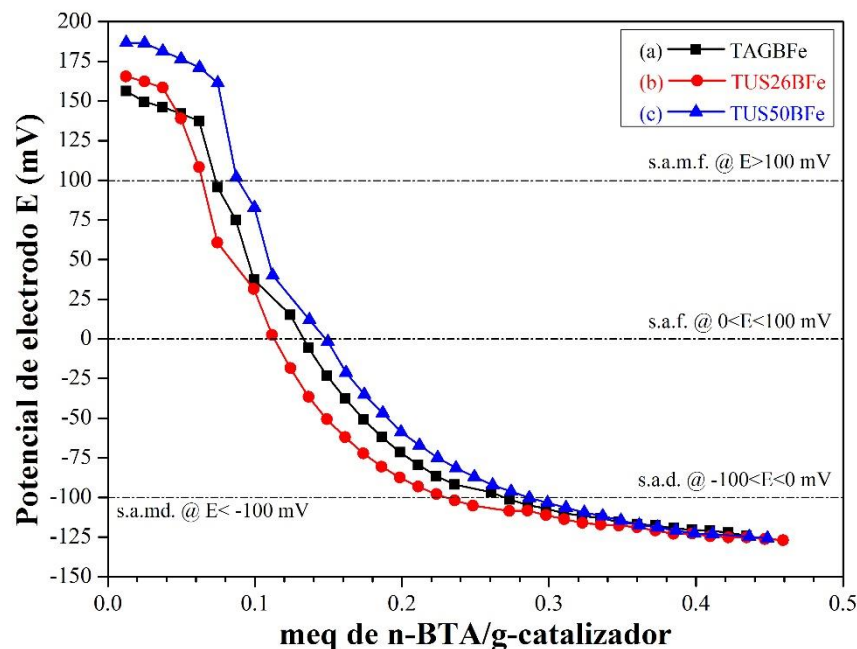
se atribuye que el dopaje con Fe no es tan significativo en la modificación de la acidez como lo es el metaloide, pero si se refleja un impacto significativo cuando la dispersión del material en la síntesis se lleva a cabo con ultrasonido a 50 W. Un comportamiento análogo se observó con los resultados de acidez total para estos materiales, los cuales fueron 0.3728, 0.3976 y 0.4109 meq de n-BTA/g-catalizador, se aprecian distribuciones de las concentraciones de sitios ácidos similares entre los s.a.m.d y s.a.f., fijándose la presencia de s.a.m.f solo en el material dispersado con 50 W, TUS50Fe; como se indica en la Tabla 3.7.

R. Chang y col. refieren que la naturaleza ácido-base de los óxidos a lo largo de un período esta en relación con el tipo de compuesto y su enlace, observándose un carácter mayormente básico para compuestos iónicos con metales y un carácter mayormente ácido para compuestos moleculares con no-metales [83]. El ligero aumento en la acidez puede ser debido a la sustitución de iones Fe por iones Ti en la red del TiO<sub>2</sub>, debido a que la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en un periodo al igual que la electronegatividad, por tanto se observa una tendencia en la formación de un enlace iónico en la interacción Ti-O, el cual disminuye en la interacción Fe-O tendiendo hacia al límite con un enlace molecular (covalente); por lo que se atribuye un carácter ligeramente más ácido para la interacción Fe-O en los materiales **TAGFe** y **TUS26Fe**. Por otro lado, aunque existe una reducción considerable en el tamaño de cristalito respecto al material puro, no se ve reflejado un claro efecto en el volumen de poro y el área superficial; se sugiere que esto pueda ser debido al bloqueo de algunos poros por la formación de monolitos, lo cual no permite el desarrollo de una mayor área superficial. Mientras que el material **TUS50Fe**, confina una mayor acidez debido a que el efecto de US-50W genera partículas más pequeñas y de mayor área superficial (m<sup>2</sup>/g-catalizador), generándose una mayor cantidad de sitios activos (insaturaciones superficiales, bordes y esquinas).



**Figura 3.46.** Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con hierro (a) TAGFe, (b) TUS26Fe y (c) TUS50Fe.

Por último, los perfiles de neutralización de los materiales co-dopados con B-Fe se muestran en la Figura 3.47. Estos materiales **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe** presentaron un aumento significativo en la MFA en comparación con el material puro y sus homólogos dispersados, registrando 156, 166 y 187 mV respectivamente. No obstante, estos valores de MFA fueron menores a los exhibidos para los materiales modificados con boro. El doble efecto de dispersión por agitación magnética o ultrasonido generado por el método de síntesis, causó una reducción en el tamaño de cristalito; mostrando el menor tamaño para los materiales co-dopados en la gama de materiales sintetizados. Sin embargo, de igual manera que en los materiales modificados con Fe, los materiales co-dopados no desarrollaron una mayor área superficial y volumen de poro, posiblemente debido al bloqueo de algunos poros en la estructura por la formación de monolitos. Por otra parte, los materiales modificados con B-Fe desarrollaron una acidez total de 0.4345, 0.4593 y 0.4487 meq de n-BTA/g-catalizador, generando una distribución amplia de sitios ácidos entre s.a.m.f. hasta s.a.m.d., como se muestra en la Tabla 3.7.



**Figura 3.47.** Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos modificados con B-Fe (a) TAGBFe, (b) TUS26BFe y (c) TUS50BFe.

La Figura 3.48, muestra la MFA desarrollada para cada material de  $\text{TiO}_2$  sintetizado. Se observó para todos los grupos de materiales sin modificar, dopados con B, dopados con Fe y co-dopados con B-Fe, que la MFA presento mayores valores en el siguiente orden en cuanto al método de dispersión  $\text{US50W} > \text{US26W} > \text{AG}$ . Por otra parte, esta grafica nos permite comparar el comportamiento de la MFA de todos los materiales dispersados por agitación magnética observándose valores más altos en el siguiente orden en cuanto al material dopante  $\text{TAGB} > \text{TAGBFe} > \text{TAGFe} > \text{T00}$ , un comportamiento similar exhiben los materiales dispersados por ultrasonido con 26 y 50 W con sus homólogos dopados con excepción del **TUS26Fe** quién posee la menor MFA en los materiales dispersados con US26W.

La Tabla 3.7, muestra las propiedades ácidas de los materiales catalíticos sintetizados, tales como: cantidad de sitios ácidos, acidez total, densidad de sitios ácidos y número de sitios ácidos.

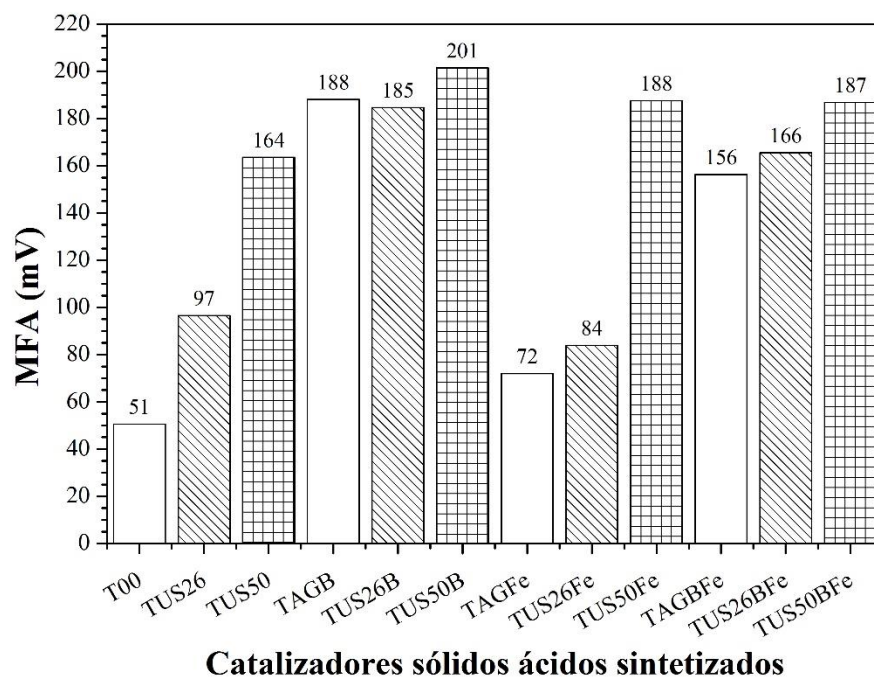


Figura 3.48. Máxima fuerza ácida de los materiales sintetizados.

Tabla 3.7. Propiedades ácidas de los materiales sólidos de dióxido de titanio sintetizados.

Material	Acidez superficial (meq n-BTA/g-cat)					Densidad de sitios ácidos (meq n-BTA/m <sup>2</sup> )	Número de sitios ácidos (sitios/m <sup>2</sup> )
	s.a.m.f.	s.a.f.	s.a.d.	s.a.m.d.	Acidez total		
T00	—	0.0354	0.1165	0.1832	0.3352	0.00368	2.22x10 <sup>18</sup>
TUS26	—	0.0555	0.1499	0.2046	0.4100	0.00410	2.47x10 <sup>18</sup>
TUS50	0.0430	0.0489	0.1620	0.1573	0.4113	0.00407	2.45x10 <sup>18</sup>
TAGB	0.0990	0.0471	0.1509	0.1761	0.4731	0.00353	2.13x10 <sup>18</sup>
TUS26B	0.0864	0.0578	0.1540	0.2485	0.5467	0.00456	2.75x10 <sup>18</sup>
TUS50B	0.0994	0.0571	0.1472	0.2082	0.5120	0.00465	2.80x10 <sup>18</sup>
TAGFe	—	0.0460	0.1221	0.2047	0.3728	0.00380	2.29x10 <sup>18</sup>
TUS26Fe	—	0.0632	0.1300	0.2044	0.3976	0.00402	2.42x10 <sup>18</sup>
TUS50Fe	0.0578	0.0366	0.1351	0.1813	0.4109	0.00304	1.83x10 <sup>18</sup>
TAGBFe	0.0732	0.0600	0.1365	0.1648	0.4345	0.00348	2.10x10 <sup>18</sup>
TUS26BFe	0.0642	0.0490	0.1169	0.2292	0.4593	0.00367	2.21x10 <sup>18</sup>
TUS50BFe	0.0884	0.0596	0.1380	0.1626	0.4487	0.00351	2.11x10 <sup>18</sup>



### 3.8. Adsorción de piridina acoplada con espectroscopia de infrarrojo (FTIR de piridina)

La naturaleza de los sitios ácidos en los materiales **T00**, **TUS26B**, **TUS26Fe** y **TUS26BFe**, se determinó por adsorción de piridina acoplada con espectroscopia FTIR, debido a que las vibraciones moleculares de la piridina adsorbida sobre la superficie del catalizador ( $\nu_{\text{CCN}}$ ) son visibles en el espectro infrarrojo, evaluándose en la región entre los 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Las moléculas de piridina coordinadas (Py:) a la superficie del material sólido indican la presencia de sitios ácidos de Lewis (L), y se caracteriza por la presencia de bandas y modos de vibración a 1440-1460  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{8b}$ ), 1485-1495  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{19a}$ ), 1570-1580  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{8b}$ ) y 1590-1630  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{8a}$ ). Por otro lado, los centros de piridina protonados (ion piridonio  $\text{Py}^+\text{H}$ ), sitios ácidos de Brönsted (B), se identifican por las bandas y modos de vibración en las regiones entre 1530-1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ ) y 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ ). Por último, la formación de especies (H-Py), moléculas de piridina enlazadas a hidrógeno, indican la disponibilidad de sitios donantes de enlaces-H provenientes de los grupos OH superficiales, estas bandas se presentan en las regiones y modos de vibración a 1440-1450  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ ) y 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{8a}$ ) [84, 85].

En las Figuras 3.49 a 3.52, se muestran los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida sobre los materiales **T00**, **TUS26B**, **TUS26Fe** y **TUS26BFe**. Estos materiales presentaron los tres tipos de enlaces con piridina antes descritos, identificando bandas en 1441  $\text{cm}^{-1}$  (sitios L y H-Py), 1487-1490  $\text{cm}^{-1}$  (sitios L+B), 1585-1606  $\text{cm}^{-1}$  (sitios L y H-Py) y 1640  $\text{cm}^{-1}$  (sitios B). Los espectros se tomaron a diferentes etapas y temperaturas, con una etapa de adsorción de piridina a 30°C y etapas posteriores de desorción de la piridina a temperaturas de 100, 200 y 300 °C, las señales alrededor de 1441 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  prevalecieron incluso a altas temperaturas, lo que sugiere la generación de acidez tipo Lewis y sitios ácidos fuertes en los materiales analizados [82]. Adicionalmente para los materiales modificados con boro **TUS26B** y **TUS26BFe**, se observó una banda adicional entre 1536-1545  $\text{cm}^{-1}$ , se infiere que la presencia de boro en la estructura del  $\text{TiO}_2$  genera sitios ácidos tipo Brönsted; sin embargo, esta banda no prevalece a temperaturas de 300 °C. En la Tabla 3.8, se resume la naturaleza

de los sitios ácidos presentes en los materiales analizados como resultado de la termodesorción de la piridina adsorbida.

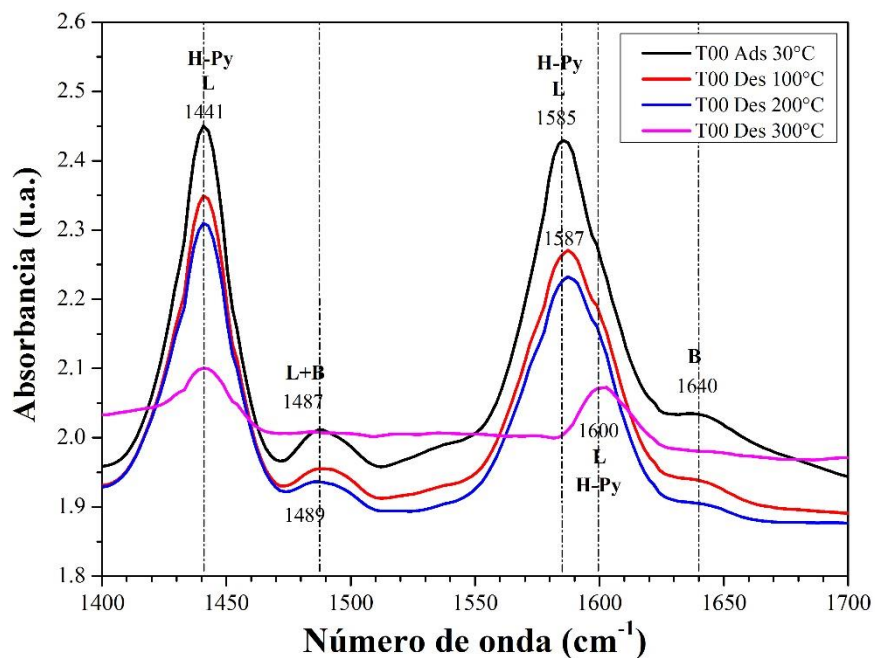


Figura 3.49. Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material T00.

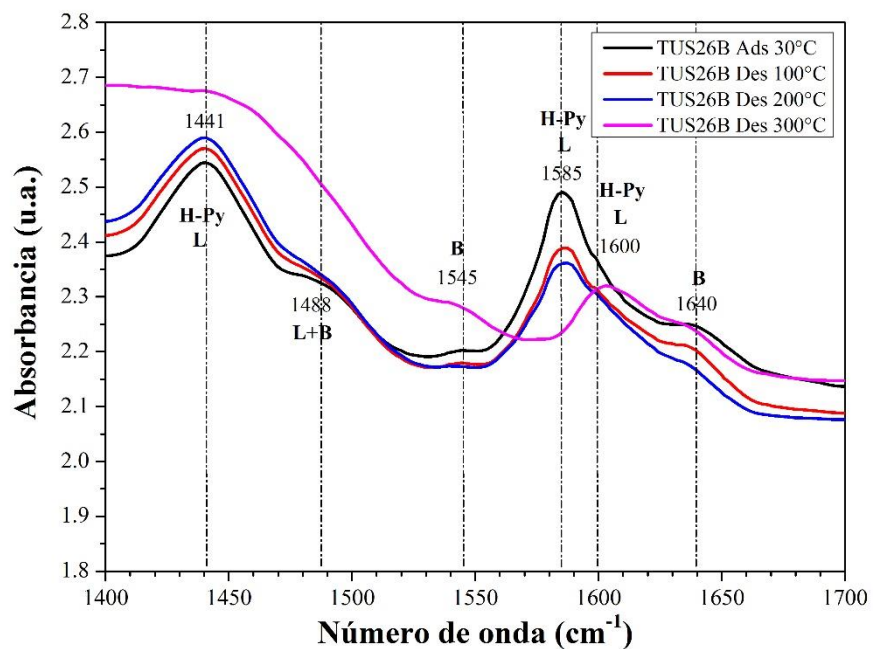


Figura 3.50. Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26B.

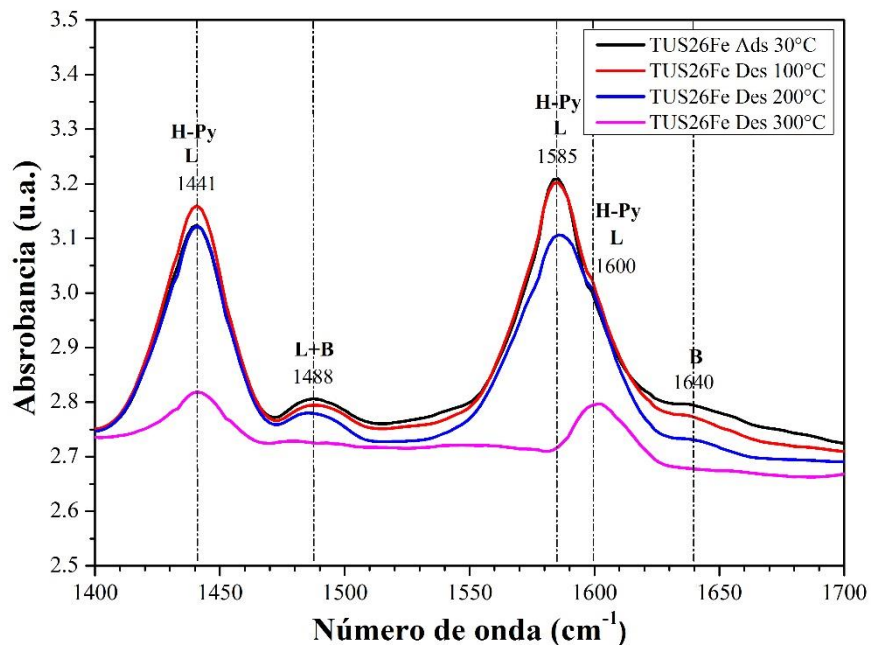


Figura 3.51. Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26Fe.

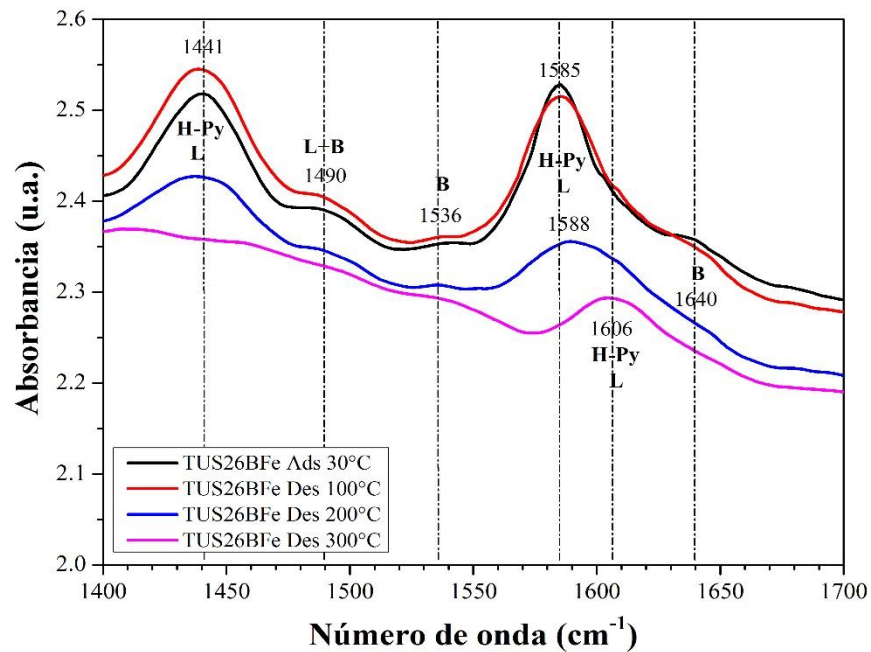


Figura 3.52. Espectro FTIR de piridina adsorbida en el material TUS26BFe.

**Tabla 3.8.** Naturaleza de los sitios ácidos presentes en los materiales T00, TUS26B, TUS26Fe y TUS26BFe, en función de la termodesorción de piridina

Material	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				
	1441	1487-1490	1536-1545	1585-1606	1640
T00	H-Py L	L+B	—	H-Py L	B
TUS26B	H-Py L	L+B	B	H-Py L	B
TUS26Fe	H-Py L	L+B	—	H-Py L	B
TUS26BFe	H-Py L	L+B	B	H-Py L	B

### 3.9. Termodesorción programada de n-BTA

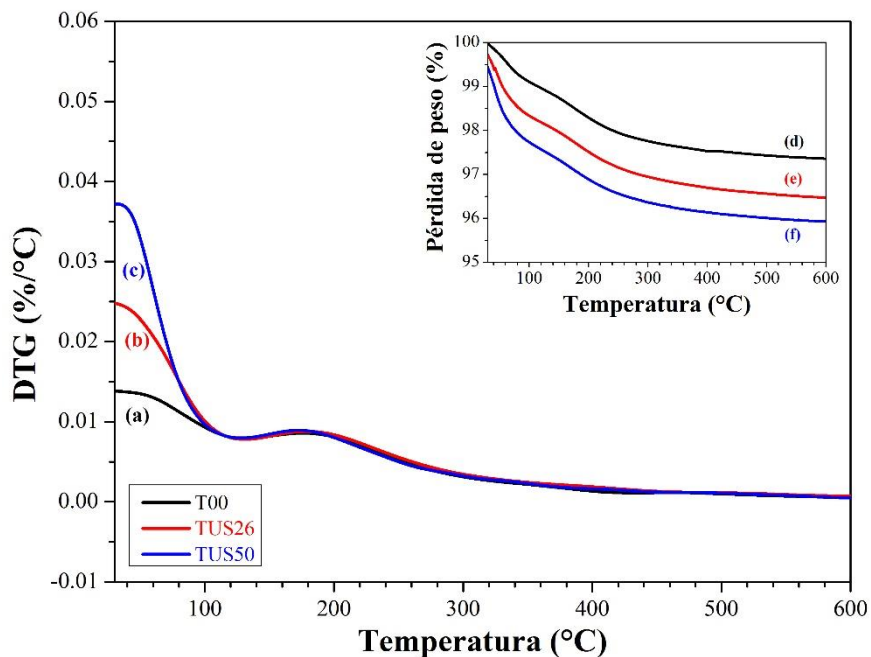
La determinación de la acidez superficial (cantidad de sitios ácidos y acidez superficial total) de los materiales **T00**, **TUS26**, **TU50**, **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**, se realizó por termodesorción programada de n-butilamina.

Ruíz y col. [86], reportaron la distribución de sitios ácidos y la acidez total en paligorskita y paligorskita acidificada, de acuerdo a la fuerza de adsorción entre la superficie de estos materiales y la n-BTA como molécula modelo; los perfiles TGA y DTG revelaron cuatro rangos de temperatura para la desorción de n-BTA: adsorción física en el rango de 27-110 °C, quimisorción débil en el rango 110-210 °C, quimisorción media entre 210-330 °C y quimisorción fuerte en el rango de 330-720 °C.

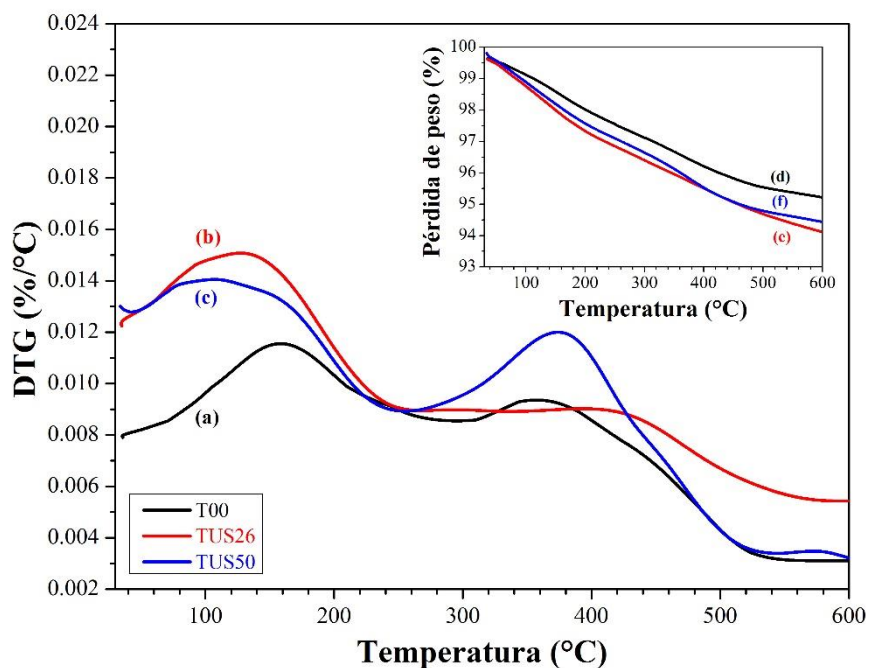
Para el desarrollo de esta técnica, la muestra del material catalítico se colocó en un reactor de vidrio en forma de “U”, la cual se sometió a un pretratamiento térmico a 300 °C. Posteriormente, a 100 °C se hizo pasar a través de la muestra una corriente de nitrógeno con n-BTA saturada, con la finalidad de realizar la adsorción de la amina sobre la superficie del catalizador; y finalmente, la muestra se lavó con nitrógeno para remover la n-BTA adsorbida físicamente. La desorción de la n-BTA se cuantificó por medio de análisis térmico (TGA-

DTG), relacionando la pérdida de peso con la desorción de la n-BTA sobre la superficie del catalizador cuando la muestra se sometió a una elevación lineal de temperatura [24, 86].

Los perfiles TGA-DTG de los materiales puros **T00**, **TUS26** y **TUS50** sin adsorción de n-BTA y con n-BTA adsorbida, se muestran en las Figuras 3.53 y 3.54. La masa de n-BTA adsorbida por masa inicial de catalizador se calculó por la diferencia de masa encontrada en los termogramas con y sin adsorción n-BTA; y los cálculos de acidez se basaron en una estequiometría de adsorción 1:1 (1 molécula de n-BTA por 1 sitio de adsorción). El material **T00** mediante esta metodología presentó una acidez total de 0.24872 mmol n-BTA/g-catalizador, mientras que en los materiales sonicados **TUS26** y **TUS50** se observó un incremento en la acidez superficial total alcanzando valores de 0.32555 y 0.27354 mmol n-BTA/g-catalizador respectivamente; equivalente a un incremento de acidez superficial del 31 y 10 % para los materiales **TUS26** y **TUS50**, con respecto al material puro **T00**. La distribución de sitios ácidos observó un comportamiento similar al de la acidez superficial en estos materiales, alcanzando valores mayores de sitios ácidos en el material **TUS26** y valores menores en el catalizador **T00**, como se muestra en la Tabla 3.9. Este comportamiento se atribuye al tratamiento ultrasónico, el cual generó partículas de menor tamaño como lo revela los resultados de XRD y espectroscopia Raman; y al incremento de área superficial, en relación a lo observado por los resultados de fisisorción de nitrógeno. Generándose de esta manera una mayor cantidad de insaturaciones químicas superficiales y como resultado un incremento en la acidez superficial. Además, este comportamiento fue similar al observado en la evaluación realizada por titulación potenciométrica con n-BTA, en la determinación de propiedades ácidas (fuerza, cantidad de sitios ácidos y acidez total).

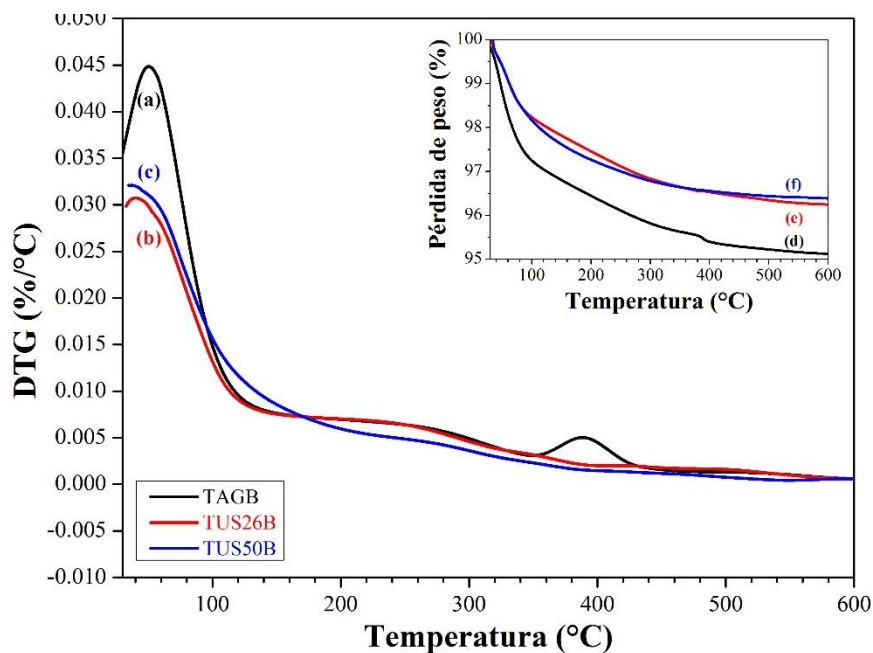


**Figura 3.53.** Derivada del peso DTG de los materiales puros sin adsorción de *n*-BTA, (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Termograma de los materiales puros sin adsorción de *n*-BTA, (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.

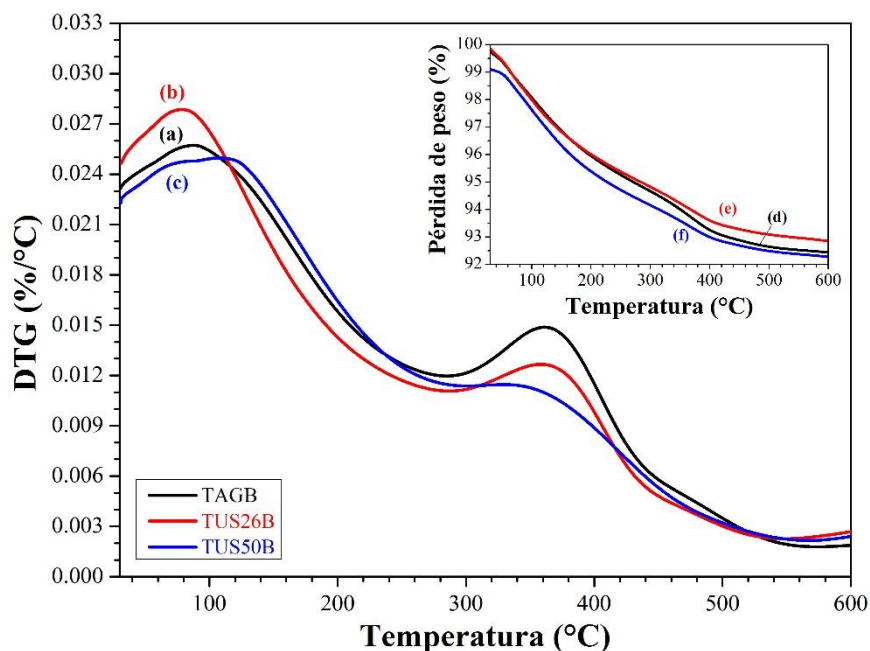


**Figura 3.54.** Derivada del peso DTG de los materiales puros con adsorción de *n*-BTA, (a) T00, (b) TUS26 y (c) TUS50. Termograma de los materiales puros con adsorción de *n*-BTA, (d) T00, (e) TUS26 y (f) TUS50.

Finalmente, los termogramas TGA-DTG de los catalizadores **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B** sin adsorción de n-BTA y con n-BTA adsorbida, se muestran en las Figuras 3.55 y 3.56. Estos materiales mostraron una mayor acidez superficial que sus homólogos **T00**, **TUS26** y **TUS50**. Así, los valores de acidez total exhibidos por los materiales **TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B** fueron de 0.36642, 0.44299 y 0.43640 mmol n-BTA/g-catalizador respectivamente. Observándose incrementos en la acidez superficial equivalentes a 47, 78 y 75 % para cada material, respecto al puro **T00**. En general, un efecto sinérgico por efecto de ultrasonido y la adición de boro causó la reducción del tamaño de cristalito en estos materiales, generándose una mayor cantidad de sitios ácidos e insaturaciones superficiales y una mayor área superficial. La distribución de sitios ácidos observó un comportamiento similar al de la acidez superficial en estos materiales, alcanzando valores mayores de sitios ácidos en el material **TUS26B**, disminuyendo para el material **TUS50B** y observándose valores menores en el catalizador **TAGB**. Los valores de distribución de sitios ácidos se muestran en la Tabla 3.9; de la cual se obtiene el orden de acidez superficial total de los materiales analizados en esta sección **TUS26B > TUS50B > TAGB > TUS26 > TUS50 > T00**.



**Figura 3.55.** Derivada del peso DTG de los materiales modificados con boro y sin adsorción de n-BTA, (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B. Termograma de los materiales modificados con boro y sin adsorción de n-BTA, (d) TAGB, (e) TUS26B y (f) TUS50B.



**Figura 3.56.** Derivada del peso DTG de los materiales modificados con boro y con adsorción de *n*-BTA, (a) TAGB, (b) TUS26B y (c) TUS50B. Termograma de los materiales modificados con boro y con adsorción de *n*-BTA, (d) TAGB, (e) TUS26B y (f) TUS50B.

**Tabla 3.9.** Distribución de sitios ácidos y acidez superficial de los materiales T00, TUS26, TUS50, TAGB, TUS26B y TUS50B mediante termodesorción programada de *n*-BTA.

Material	Distribución de sitios ácidos (mmol <i>n</i> -BTA/g-cat)				Acidez superficial (mmol <i>n</i> -BTA/g-cat)
	Adsorción Física 27-110 °C	Quimisorción Débil 110-210 °C	Quimisorción Media 210-330 °C	Quimisorción Fuerte 330-600 °C	
T00	0.03447	0.06311	0.05901	0.09213	0.24872
TUS26	0.06014	0.08204	0.06421	0.11916	0.32555
TUS50	0.05377	0.06568	0.05708	0.09701	0.27354
TAGB	0.09830	0.10049	0.07545	0.09218	0.36642
TUS26B	0.13330	0.11759	0.08883	0.10327	0.44299
TUS50B	0.10964	0.13595	0.09117	0.09964	0.43640



## CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la síntesis de dióxido de titanio puro y modificado con boro y/o hierro mediante dispersión con agitación magnética y ultrasonido con 26 y 50 W, calcinando a 480 °C, con un predominio de la estructura anatasa y trazas de brookita, a excepción del material puro **T00** el cual presentó solo fase anatasa, relevante en aplicaciones de actividad catalítica. Asimismo, esta investigación permitió explorar el efecto sobre las propiedades estructurales, fisicoquímicas, texturales, morfológicas y ácidas del dióxido de titanio puro, sin modificar y modificado con boro y/o hierro en relación de los parámetros de síntesis.

El uso de ultrasonido como método de dispersión en la preparación de los materiales **TUS26** y **TUS50**, retrasó la cristalización del TiO<sub>2</sub>, observándose por medio de XRD y espectroscopia Raman la reducción del tamaño de cristalito en la estructura anatasa y la aparición de trazas de la fase brookita; mientras que el material puro **T00** presentó únicamente estructura anatasa y una mayor cristalinidad. El dopaje con especies de Fe y B sobre la estructura del TiO<sub>2</sub> contribuyó en mayor medida a la reducción en el tamaño de cristalito, mostrándose tamaños de cristalito más pequeños para los materiales modificados con el metaloide en relación al hierro; sin embargo los materiales co-dopados con B-Fe presentaron los tamaños de cristalito más pequeños de toda la gama de materiales preparados.

Los resultados de los análisis térmicos TG- $\Delta$ T, en relación al material puro **T00** exhibieron un efecto de corrimiento a temperaturas ligeramente más altas en la señal exotérmica referida a la transición de fase anatasa a rutilo del perfil  $\Delta$ T, sin presentar pérdida de peso en la curva TG, lo cual reveló un retraso en la transición de fase por efecto de un impedimento estérico ocasionado por partículas más pequeñas (generadas por el método de dispersión ultrasónico o por el dopaje con las especies de B y/o Fe) con las partículas de dióxido de titanio de mayor tamaño. Proporcionando una mayor estabilidad térmica para los materiales catalíticos preparados por la modificación en la ruta sol-gel con ultrasonido y con el dopaje con las especies de B y/o Fe.

Los espectros FTIR de los materiales modificados con boro, permitieron ver especies asociadas a enlaces B-O-Ti presentando bandas con número de onda en el rango de 1346-1396  $\text{cm}^{-1}$ , confirmándose el anclaje de boro con los resultados obtenidos mediante EDS y los picos de difracción en  $2\theta=27.9^\circ$ , sugiriéndose el anclaje de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como sugieren los resultados obtenidos por XRD y Raman.

Los espectros FTIR de los materiales modificados con hierro, mostraron pequeños hombros en 542, 491 y 487  $\text{cm}^{-1}$ , en la banda amplia en el rango 800-450  $\text{cm}^{-1}$ , característica en óxidos metálicos. Se infiere que estos hombros pudieran deberse al anclaje de especies de Fe en la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el dopaje con hierro se confirmó mediante EDS.

Todos los materiales presentaron isoterma tipo IV características de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H1 representativos de materiales sólidos con agregados de partículas esferoidales. Lo cual se correlaciona con las micrografías SEM, las cuales exhiben conglomerados de partículas esféricas con tendencia a la formación de monolitos para los materiales dispersados con US a 26 y 50 W. La reducción en el tamaño de cristalito en los materiales de dióxido de titanio preparados por US o modificados con B y/o Fe, contribuye en el incremento de área superficial.

Los resultados de acidez superficial (fuerza, concentración de sitios ácidos y acidez total) evaluados por titulación potenciométrica con n-BTA, revelaron una fuerte correlación entre área superficial y el número de sitios ácidos en los materiales modificados con boro. Además, los materiales modificados con boro desarrollaron un mayor acidez total, observándose que el hierro inhibió ligeramente el efecto de acidez en los materiales codopados en referencia a los tratados únicamente con el metaloide; mientras que los materiales dispersados con ultrasonido y los modificados únicamente con hierro mostraron valores semejantes de acidez total; generándose una mayor cantidad de sitios ácidos fuertes en los materiales modificados con hierro que en los materiales sin modificar.

Los resultados de adsorción de piridina, refieren la generación de sitios Brønsted con la incorporación de boro, observando la generación una banda entre 1536-1545  $\text{cm}^{-1}$ , la cual

no prevalece por arriba de 300 °C. Adicionalmente con la incorporación de boro se observan señales alrededor de 1441 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  las cuales prevalecen incluso a altas temperaturas y sugieren la generación de acidez tipo Lewis y sitios ácidos fuertes.

Los resultados de acidez superficial evaluados mediante termodesorción programada de n-BTA, revelaron un comportamiento similar a los mostrados por titulación potenciométrica con n-BTA. Observándose un incremento en la acidez por efecto de la reducción del tamaño de cristalito y el incremento de área superficial. Estos resultados permitieron evaluar y comparar los valores de acidez de los materiales sin modificar, mostrando valores de acidez total más altos en el material **TUS26**, reduciéndose para el material **TUS50** y presentando el valor más bajo para el material puro **T00**. Un comportamiento semejante se observó en los materiales modificados con boro y los diversos métodos de dispersión, por lo que el orden de acidez superficial total de los materiales analizados se establece como **TUS26B > TUS50B > TAGB > TUS26 > TUS50 > T00**.

Basado en los resultados mostrados, principalmente en las propiedades ácidas de los materiales de  $\text{TiO}_2$  (**TAGB**, **TUS26B**, **TUS50B**, **TAGBFe**, **TUS26BFe** y **TUS50BFe**), estos catalizadores sólidos ácidos pudieran emplearse en aplicaciones de campo en la degradación de compuestos orgánicos demandantes de acidez. Por ejemplo, en la degradación de alcoholes para la obtención de olefinas o éteres, direccionado la obtención de los productos hacia la rama energética o hacia la generación de materias primas para la industria.

## ANEXO A

## C. Cálculos generales

Con la finalidad de conocer las cantidades de reactivos a emplear para la síntesis de los materiales catalíticos propuestos en este trabajo y en la estimación de parámetros (físicoquímicos, texturales y ácidos) determinados mediante las diversas técnicas de caracterización, en este anexo se presentan una variedad de cálculos realizados para tales propósitos.

### A. 2. Cálculos para la preparación de materiales catalíticos de dióxido de titanio por el método sol-gel.

El  $Ti(OH)_4$  se preparó vía sol-gel utilizando las siguientes relaciones molares establecidas:

$$\frac{\text{alcohol}}{\text{alcóxido}} = \frac{9}{1}$$

$$\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = \frac{6}{1}$$

Considerando la preparación de 21 g teóricos de  $TiO_2$ , en relación al volumen máximo del reactor empleado en la síntesis y una estequiometría 1:1 (1 mol de propóxido de titanio IV —  $Ti(OC_3H_7)_4$  por 1 mol de dióxido de titanio —  $TiO_2$ ).

$$21g_{TiO_2} \times \frac{1mol_{TiO_2}}{79.865g_{TiO_2}} \times \frac{1mol_{Ti(OC_3H_7)_4}}{1mol_{TiO_2}} = 0.2629mol_{Ti(OC_3H_7)_4}$$

$$0.2629mol_{Ti(OC_3H_7)_4} \times \frac{284.22g_{Ti(OC_3H_7)_4}}{1mol_{Ti(OC_3H_7)_4}} = 74.7338g_{Ti(OC_3H_7)_4}$$

Debido a la precisión de la balanza utilizada para el pesaje de los reactivos en la cámara inerte se pesaron 75 g de propóxido de titanio IV,  $Ti(OC_3H_7)_4$ . Las cantidades de agua y alcohol se determinaron tomando las relaciones molares antes mencionadas.

$$0.2629 mol_{Ti(OC_3H_7)_4} \times \frac{6 mol_{H_2O}}{1 mol_{Ti(OC_3H_7)_4}} \times \frac{18.015 g_{H_2O}}{1 mol_{H_2O}} = 28.42 g_{H_2O}$$

$$0.2629 mol_{Ti(OC_3H_7)_4} \times \frac{9 mol_{CH_3CHOHCH_3}}{1 mol_{Ti(OC_3H_7)_4}} \times \frac{60.096 g_{CH_3CHOHCH_3}}{1 mol_{CH_3CHOHCH_3}} = 142.2167 g_{CH_3CHOHCH_3}$$

La cantidad de alcohol isopropílico se redondea a 143 g debido a la precisión de la balanza empleada en el pesaje de reactivos dentro de la cámara inerte, tres cuartas partes de alcohol (107 g) se mezclan con el alcóxido, mientras que la cuarta parte de alcohol restante (36 g) se mezcla con la cantidad de agua para generar la solución de hidrólisis. En la Tabla A1, se muestran las cantidades requeridas de reactivo para la síntesis de  $Ti(OH)_4$ .

**Tabla A1.** Cantidades requeridas de reactivo en la síntesis sol-gel de  $Ti(OH)_4$ .

Reactivo	Fórmula	Porcentaje (%)	Masa (g)
Propóxido de titanio IV	$Ti(OC_3H_7)_4$	100	75
Alcohol isopropílico	$CH_3CHOHCH_3$	75	107
Alcohol isopropílico	$CH_3CHOHCH_3$	25	36
Agua	$H_2O$	100	28.42

Tal como se indicó en el apartado 2.4 *Preparación de los materiales catalíticos de dióxido de titanio puro y modificado*, el material puro se calcinó en tres etapas, alcanzando una temperatura máxima de calcinación de 480 °C; la transformación de  $Ti(OH)_4$  en  $TiO_2$  puro (**T00**) presentó una pérdida de peso del 29% en este proceso de transformación. Para cada material catalítico modificado se requirió preparar aproximadamente 4 g, por lo que se fijó esta cantidad para el dióxido de titanio como base de cálculo, requiriéndose 80 mL de agua por cada 3.8169 g de  $Ti(OH)_4$ . De esta manera las cantidades requeridas de hidróxido de titanio y agua para la preparación de los materiales sonicados **TUS26** y **TUS50** para cada material fue:

$$4 g_{TiO_2} \times \frac{100\%_{Ti(OH)_4}}{71\%_{TiO_2}} = 5.6338 g_{Ti(OH)_4}$$

$$80\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{5.6338\text{g}_{\text{Ti(OH)}_4}}{3.8169\text{g}_{\text{Ti(OH)}_4}} \approx 118\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Por otro lado, para la preparación de los materiales catalíticos de  $\text{TiO}_2$  modificados con 2% en peso de boro (**TAGB**, **TUS26B** y **TUS50B**), se realiza una suspensión tomando 5.6338 g  $\text{Ti(OH)}_4$  equivalentes al 98% en peso (4 g  $\text{TiO}_2$ ) y 118 mL de agua para realizar una solución con el ácido bórico. Como fuente de B (10.81 g/mol), se utilizó  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (61.83 g/mol, al 99.5% de pureza), determinando la cantidad requerida de ácido bórico para depositar 2% de boro equivalente en la superficie de la titania.

$$m_B = 4.00\text{g} \times \frac{2\%}{98\%} \approx 0.0816\text{g}_B$$

Porcentaje de boro en el ácido bórico

$$\%_B = \frac{10.81\text{g/mol}}{61.83\text{g/mol}} \times 100 = 17.48\%$$

Por lo tanto la masa requerida de ácido bórico contemplando una pureza del 100% es:

$$0.0816\text{g}_B \times \frac{100\%}{17.48\%} \approx 0.4670\text{g}_{\text{H}_3\text{BO}_3}$$

Recalculando con una pureza de 99.5% se tiene que la masa requerida  $\text{H}_3\text{BO}_3$  es:

$$m_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{0.4670\text{g}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{0.995} = 0.4693\text{g}_{\text{H}_3\text{BO}_3}$$

Adicionalmente, para la preparación de los materiales catalíticos de  $\text{TiO}_2$  modificados con 1% en peso de hierro (**TAGFe**, **TUS26Fe** y **TUS50Fe**), se realiza una suspensión tomando 5.6338 g  $\text{Ti(OH)}_4$  equivalentes al 99% en peso (4 g  $\text{TiO}_2$ ) y 118 mL de agua para realizar una solución con  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Como fuente de Fe (55.845 g/mol), se utilizó  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (404.00 g/mol, al 98.2% de pureza), determinando la cantidad requerida de nitrato férrico nona hidratado para depositar 1% de hierro equivalente en la superficie de la titania.

$$m_{\text{Fe}} = 4.00\text{g} \times \frac{1\%}{99\%} \approx 0.0404\text{g}_{\text{Fe}}$$

Porcentaje de hierro en el nitrato férrico nona hidratado

$$\%_{Fe} = \frac{55.845g/mol}{404.00g/mol} \times 100 = 13.82\%$$

Por lo tanto la masa requerida de ácido bórico contemplando una pureza del 100% es:

$$0.0404g_{Fe} \times \frac{100\%}{13.82\%} \approx 0.2923g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$

Recalculando con una pureza de 98.2% se tiene que la masa requerida  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  es:

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \frac{0.2923g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{0.982} = 0.2977g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$

Finalmente, para la preparación de los materiales co-dopados con B-Fe (2 y 1 % en peso respectivamente), se tiene:

$$m_B = 4.00g \times \frac{2\%}{97\%} \approx 0.0824g_B$$

$$m_{Fe} = 4.00g \times \frac{1\%}{97\%} \approx 0.0412g_{Fe}$$

Por lo tanto la masa requerida de ácido bórico contemplando una pureza del 100% es:

$$0.0824g_B \times \frac{100\%}{17.48\%} \approx 0.4718g_{H_3BO_3}$$

$$0.0412g_{Fe} \times \frac{100\%}{13.82\%} \approx 0.2984g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$

Recalculando con una pureza de 99.5 y 98.2% se tiene que la masa requerida para  $H_3BO_3$  y  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  es:

$$m_{H_3BO_3} = \frac{0.4713g_{H_3BO_3}}{0.995} = 0.4742g_{H_3BO_3}$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \frac{0.2983g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{0.982} = 0.3038g_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$$

Por lo que las cantidades requeridas de reactivo para la preparación de los catalizadores en este trabajo se resumen en la Tabla A2.

**Tabla A.2.** Cantidades requeridas de precursor y reactivo para la preparación de catalizadores de  $\text{TiO}_2$ .

Material	Cantidad de reactivo requerido			
	$\text{Ti(OH)}_4$ (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
T00	5.6338	118	—	—
TUS26	5.6338	118	—	—
TUS50	5.6338	118	—	—
TAGB	5.6338	118	0.4693	—
TUS26B	5.6338	118	0.4693	—
TUS50B	5.6338	118	0.4693	—
TAGFe	5.6338	118	—	0.2977
TUS26Fe	5.6338	118	—	0.2977
TUS50Fe	5.6338	118	—	0.2977
TAGBFe	5.6338	118	0.4742	0.3038
TUS26BFe	5.6338	118	0.4742	0.3038
TUS50BFe	5.6338	118	0.4742	0.3038



**D. Participación en congresos y ponencias derivados del presente trabajo de tesis.**

*“Síntesis y caracterización ácida de dióxido de titanio puro y modificado con boro y fierro”.*

Rodolfo Andrés Baca, David Barberena Valderrama, Ricardo García Alamilla, Cesia Guarneros Aguilar, María Isabel Arregoitia Quezada, Edgar Moctezuma Velázquez, Francisco Paraguay Delgado.

XXXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ — Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.

“La Ingeniería Química como motor de la innovación”.

Del 1 al 4 de Mayo de 2018 en San José del Cabo, B:C:S, México.

*“Síntesis y caracterización de  $TiO_2$  puro y modificado con boro y fierro”.*

Rodolfo Andrés Baca.

Sexto Encuentro de Experiencias Laborales y Cuarto Encuentro Deportivo y Cultural. Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Región Poza Rica – Tuxpan. Del 7 al 8 de Mayo de 2018 en Poza Rica de Hgo., Vearacruz, México.

*“Efecto del uso de ultrasonido en la preparación del dióxido de titanio”.*

David Barberena Valderrama, Rodolfo Andrés Baca, Ricardo García Alamilla, Isabel Arregoitia Quezada, Sergio Robles Andrade, Guillermo Sandoval Reyes.

Congreso Internacional de Investigación de Academia Journals Morelia 2018.

Del 16 al 18 de Mayo de 2018 en Morelia, Michoacán, México.

*“Evaluación de la acidez de óxido de titanio modificado con boro y fierro”.*

Rodolfo Andrés Baca, Ricardo García Alamilla, María Isabel Arregoitia Quezada.

XXX Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México. Del 24 al 25 de Mayo de 2018 en Altamira, Tamaulipas, México.



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)  
Otorga el presente

# CONSTANCIA

A:  
Rodolfo Andrés Baca

Por su asistencia al  
**XXXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ**

“La Ingeniería Química como motor de la innovación”



INIEQ INSTITUTO NACIONAL  
DE LA AMIDIQ

  
Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Rafael Ángel Martínez Cobvera  
PRESIDENTE NACIONAL AMIDIQ

  
Dr. Tomás Vivaso-García  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

San José del Cabo, B.C.S., México 1 al 4 de Mayo de 2018



Campus Guanajuato

División de Ciencias  
Naturales y Exactas  
Departamento de  
Ingeniería Química



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)  
Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

A:

Rodolfo Andrés Baca, David Barberena Valderrama, Ricardo García Alamilla, Cesia Guameros Aguilar, María Isabel Arregoitia Quezada, Edgar Moctezuma Velazquez, Francisco Paraguay Delgado

**Por la presentación del trabajo:**  
Síntesis y caracterización ácida de dióxido de titanio puro y modificado con boro y hierro  
ID: 587

"La Ingeniería Química como motor de la innovación"



COMISIÓN ORGANIZADORA DE LA AMIDIQ

  
Dr. Juan Gabriel Sogobia Hernández  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Rogelio Ángel Morales Cámara  
PRESIDENTE NACIONAL AMIDIQ

  
Dr. Tomás Viveros-García  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

San José del Cabo, B.C.S., México 1 al 4 de Mayo de 2018



Campus Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas  
Departamento de Ingeniería Química

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÁCIDA DE DIÓXIDO DE TITANIO PURO Y MODIFICADO CON BORO Y FIERRO

Rodolfo Andrés Baca <sup>a</sup>, David Barberena Valderrama <sup>a</sup>, Ricardo García Alamilla <sup>a</sup>, Cesia Guarneros Aguilar <sup>b</sup>, María Isabel Arregoitia Quezada <sup>a</sup>, Edgar Moctezuma Velázquez <sup>c</sup>, Francisco Paraguay Delgado <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prol. Bahía de Aldair, Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tamaulipas, 89600, México. [rgalamilla\\_itcm@aol.com](mailto:rgalamilla_itcm@aol.com)

<sup>b</sup> CONACYT- Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, Km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, Altamira, Tamaulipas, 89600, México

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No.6 - Zona Universitaria, San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78210, México

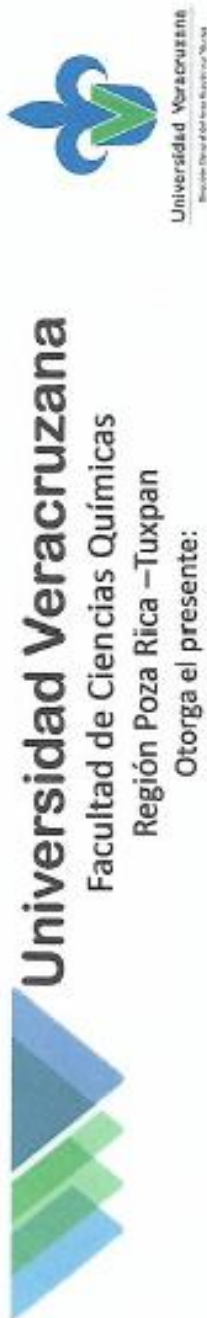
<sup>d</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Av. Miguel Cervantes # 120, Complejo Industrial, Chihuahua, Chihuahua, 31109, México

### Resumen

Se preparó un precursor de hidróxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  por el método sol-gel y se modificó con 2% en peso de boro (B) y 1% en peso fierro (Fe) empleando ultrasonido con una potencia de 26 W como medio dispersante y calcinando los materiales a 480°C. Los sólidos sintetizados se caracterizaron por fisiorción de nitrógeno, Espectroscopia de Infrarrojo y Difracción de rayos X. Las propiedades ácidas se evaluaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. El uso del ultrasonido promovió un pequeño incremento en el área específica y volumen de poro del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), incrementando casi al doble la máxima fuerza ácida (MFA) con respecto al material puro. La adición de B favoreció un incremento de entre el 20 y 25 % en el área específica, mejorando notablemente las propiedades ácidas de estos materiales, alcanzando una MFA de 185 y 166 mV para los materiales con contenido de B y B-Fe en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Además el contenido de B promovió la generación de sitios ácidos muy fuertes sobre la superficie del material e incrementó el número total y la concentración de sitios ácidos en estos sólidos. La adición de Fe no promovió la acidez del  $\text{TiO}_2$  de manera análoga al metaloide, pero si mejoró con respecto al material tratado ultrasónicamente. El material con mejores propiedades ácidas fue el modificado con B.

### Introducción

Los catalizadores heterogéneos son parte esencial en muchas actividades industriales y reacciones químicas relacionadas con síntesis orgánica, refinación de petróleo, petroquímica, y control de la contaminación. Algunas de aplicaciones requieren soportes o catalizadores estables térmicamente, con una mayor área específica y porosidad adecuada que favorezca la difusión de reactantes y productos a lo largo de la estructura porosa del material. La importancia de los soportes catalíticos radica en la idea que el catalizador principal sea dispersado sobre un adecuado soporte para tener catalizadores más estables y obtener rendimientos óptimos de acuerdo a su función de diseño, como por ejemplo una mayor actividad catalítica. Existe una variedad de catalizadores heterogéneos que pueden ser usados como soportes catalíticos debido a las propiedades antes mencionadas, tales como los óxidos metálicos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  [1]. Los óxidos metálicos son materiales ampliamente utilizados como catalizadores heterogéneos debido a que su carácter ácido-base puede ser modelado para satisfacer alguna aplicación particular con la incorporación de iones orgánicos o inorgánicos, además de que su área específica también puede ser mejorada. El dióxido de titanio es un material semiconductor empleado principalmente en reacciones de degradación de materia orgánica, como pigmento debido a su alto índice de refracción y su baja toxicidad, en celdas solares, desodorizante y como material luminiscente. Las propiedades catalíticas del dióxido de titanio dependen principalmente de tres estructuras cristalinas conocidas comúnmente brookita (estructura ortorrómbica), anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo) y rutilo (estructura



## *Reconocimiento a:*

**ING. RODOLFO ANDRÉS BACA**

POR SU PONENTIA INTITULADA:

### **“SÍNTESIS Y CARACT. DE $TiO_2$ PURO Y MODIFICADO CON BORO Y FIERRO”**

Presentada en el 6to Encuentro de Experiencias Laborales y 4to Encuentro deportivo y cultural efectuado del 7 al 8 de Mayo de 2018, en la Ciudad de Poza Rica de Hgo. Ver.

“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”  
Poza Rica de Hgo. Ver. a 7 de Mayo de 2018

**DRA. LIZETH RÍOS VELASCO**  
DIRECTORA



FACULTAD DE  
CIENCIAS QUÍMICAS  
POZA RICA, VER.





CENTRO  
PANAMERICANO  
DE ESTUDIOS  
SUPERIORES  
2853

CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN  
DE ACADEMIA JOURNALS MORELIA 2018  
ACADEMIAJOURNALS.COM

## CERTIFICADO

OTORGADO A

DAVID BARBERENA VALDERRAMA  
RODOLFO ANDRÉS BACA  
RICARDO GARCÍA ALAMILLA  
ISABEL ARREGOITIA QUEZADA  
SERGIO ROBLES ANDRADE  
GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

### POR SU ARTÍCULO INTITULADO

EFFECTO DEL USO DE ULTRASONIDO EN LA PREPARACIÓN DEL  
DÍOXIDO DE TITANIO

EL CUAL FUE PRESENTADO EN EL CONGRESO DESARROLLADO DEL 16 AL 18 DE MAYO DE 2018  
EN MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO Y PUBLICADO EN EL PORTAL DE INTERNET  
ACADEMIAJOURNALS.COM, CON ISSN 1946-5351 ONLINE, VOL. 10#3, 2018 Y EN EL LIBRO  
ELECTRÓNICO ONLINE TITULADO *COMPENDIO DE INVESTIGACIÓN MORELIA 2018*  
CON ISBN 978-1-939982-36-0

**RAFAEL MORAS, PH.D. P.E**  
EDITOR, ACADEMIA JOURNALS

**RECTOR ALDO EMILIO TELLO CARRILLO**  
CENTRO PANAMERICANO DE ESTUDIOS SUPERIORES

Artículo More596



ACADEMIA TAMAULIPECA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Y

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y  
Tecnología Avanzada del IPN Unidad Altamira  
(CICATA)



Otorgan el presente:

ATICTAC **DIPLOMA**

A: **RODOLFO ANDRÉS BACA**

Por su destacada participación en el XXX Encuentro Nacional de  
Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, con el tema:

*Evaluación de la acidez de óxido de titanio modificado con  
boro y hierro*

*[Signature]*

Dr. Edgar Onofre Bustamante  
Director del CICATA Unidad Altamira

*[Signature]*  
Dr. Guillermo Sandoval Robles  
Presidente de la Academia

Altamira, Tamaulipas, 24 y 25 de Mayo de 2018

*[Signature]*  
Dra. Ma. Elia E. Hoz Zavala  
Presidente del Comité Organizador

R. Andrés Baca<sup>a</sup>, R. García Alamilla<sup>a</sup>, M. I. Arregotia Quezada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de investigación en petroquímica secundaria del ITCM, <sup>b</sup> Departamento de Ciencias de la tierra del ITCM

[randresbaca@gmail.com](mailto:randresbaca@gmail.com), [ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx](mailto:ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx),  
[arregotia\\_12@yahoo.com.mx](mailto:arregotia_12@yahoo.com.mx)

## RESUMEN

Se preparó hidróxido de titanio vía sol-gel y se modificó con 2% boro y 1% fierro, los precursores se calcinaron a 480 °C obteniendo el dióxido de titanio. Estos materiales se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y titulación potenciométrica con n-butilamina. La modificación del dióxido de titanio con boro favoreció un aumento en el área específica, alcanzando 134 y 125 m<sup>2</sup>/g para los materiales modificados con boro y con boro-fierro respectivamente. La fase anatasa fue predominante para estos sólidos. Se observó un incremento significativo en las propiedades ácidas de los materiales con boro, mientras que el material modificado con fierro no tuvo un efecto considerable en sus propiedades ácidas con respecto al material puro.

## ABSTRACT

The precursor titanium hydroxide was prepared via sol-gel and modified with 2% boron and 1% iron, the precursors were calcined at 480 °C to obtain titanium dioxide. These materials were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction and potentiometric titration with n-butylamine. The results indicated that the modification of titanium dioxide with boron favored an increase in the specific area, reaching 134 and 125 m<sup>2</sup>/g for the materials modified with boron and boron-iron respectively. The anatase phase was predominant for these solids. A significant increase in acidic properties of boron materials was observed, while iron-modified material did not have a significant effect on its acidic properties with respect to pure material.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores heterogéneos son usados ampliamente en reacciones químicas relacionadas con el control de la contaminación ambiental, en petroquímica, electro-catálisis, polimerización. Algunas de estas aplicaciones requieren el uso de soportes

y/o catalizadores estables térmicamente, con elevada área superficial y porosidad adecuada que permita la difusión del reactante y productos a través de la estructura porosa del material. Los óxidos metálicos, en particular, son materiales ampliamente utilizados como catalizadores heterogéneos debido a que



## REFERENCIAS

- [1] C. R. Catlow, M. Davidson, . C. Hardacre y G. J. Hutchings, «"Catalysis making the world a better place",» *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 374, pp. 1-2, 2015.
- [2] S. Bagheri, N. M. Julkapli y S. B. Abd-Hamid, «"Titanium dioxide as a catalyst support heterogeneous catalysis",» *The Scientific World Journal*, vol. 2014, n° 727496, pp. 1-21, 2014.
- [3] K. Arata, «"Solid Superacids",» *Advances in Catalysis*, vol. 37, pp. 165-211, 1990.
- [4] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, de "New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties", vol. 51, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, p. 300.
- [5] K. Tanabe y W. F. Hölderich, «"Industrial application of solid acid–base catalysts",» *Applied Catalysis A: General*, vol. 181, n° 2, pp. 399-434, 1999.
- [6] J. R. Sohn, «"Recent Advances in Solid Superacids",» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 10, n° 1, pp. 1-15, 2004.
- [7] G. P. Yadav y J. J. Nair, «"Sulfated zirconia and its modified versions as promising",» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 33, n° 1-3, pp. 1-48, 1999.
- [8] L. Osiglio y M. Blanco, «"Effect of the addition of boric acid to zirconia synthesized",» *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 491-498, 2012.
- [9] T. Tsoncheva, I. Ljubomira, D. Paneva, I. Mitov, I. Minchev y M. Fröba, «"Cobalt and iron oxide modified mesoporous zirconia: Preparation, characterization and catalytic behaviour in methanol conversion",» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, n° 3, pp. 389-396, 2009.
- [10] D. Xiang, S. Ynag, Z. Mai y Y. Qian, «"Comparative study of coal, natural gas, and coke-oven gas basedmethanol to olefins processes in China",» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 83, pp. 176-185, 2012.
- [11] M. Zhang y Y. Yu, «"Dehydration of Ethanol to Ethylene",» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 28, pp. 9505-9514, 2013.
- [12] R. Feng, X. Yan y X. Hu, «"Effects of boron and fluorine modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with tailored surface acidity on catalytic ethanol dehydration to ethylene",» *Journal of Porous Materials*, vol. 25, n° 4, pp. 1105-1114, 2018.

- [13] S. K. Maity, M. Lemus y J. Ancheyta, «Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating», *Energy & Fuels*, vol. 25, nº 7, pp. 3100-3107, 2011.
- [14] U. Prah y I. Kozjek-Skofic, «"Preparation and investigation of the thermal stability of phosphate-modified TiO<sub>2</sub> anatase powders and thin films",» *Acta Chim. Slov.*, vol. 64, nº 4, pp. 877-887, 2017.
- [15] D. A. H. Hanaor y C. C. Sorrell, «"Review of the anatase to rutile phase transformation",» *Journal of Materials Science*, vol. 46, nº 4, pp. 855-874, 2011.
- [16] A. F. Giraldo-García y V. A. Marroquín-Mesa, "Síntesis y refinamiento de la estructura de dióxido de titanio dopada con cromo (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)", H. Albeiro-VAleñcia, Ed., Pereira Risaralda: Facultad de Tecnológica de Pereira-Escuela de Química, 2014, pp. 34-36.
- [17] D. P. Macwan, P. N. Dave y S. Chaturvedi, «"A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications",» *Journal of Materials Science*, vol. 46, nº 11, pp. 3669-3686, 2011.
- [18] S. Sakthivel, M. C. Hidalgo, D. W. Bahnemann, S. U. Geissen, V. Murugesan y A. Vogelpohl, «"A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>",» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, nº 1-2, pp. 31-40, 2006.
- [19] A. Di-Paola, M. Bellardita y L. Palmisano, «"Review Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst",» *Catalysts*, vol. 3, nº 1, pp. 36-73, 2013.
- [20] G. Busca, "Heterogeneous catalytic materials: Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behaviour", Amsterdam: Elsevier B. V.-Book Aid International, 2014.
- [21] A. Maimone, S. Camero y S. Blanco, «"Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico",» *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, vol. 30, nº 1, pp. 189-200, 2015.
- [22] M. Monai, T. Montini y P. Fornasiero, «"Brookite: Nothing New under the Sun",» *Catalysts*, vol. 7, nº 10, pp. 1-19, 2017.
- [23] A. N. Zagoruiko, V. V. Shinkarev, S. V. Vanag y G. A. Bukhtiyarova, «"Catalytic Processes and Catalysts for Production of Elemental Sulfur",» *Catalysis in Industry*, vol. 2, nº 4, pp. 343-352, 2010.
- [24] A. Auroux, *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, vol. 154, Berlin: Springer Series in Materials Science, 2013.
- [25] R. Zanella, «Aplicación de los nanomateriales», *Mundo nano*, vol. 7, nº 12, pp. 66-82, 2014.

- [26] J. M. Hernández-Enríquez, L. A. Cortez-Lajas, R. García-Alamilla, E. Ángeles-San Martín, P. García Alamilla, E. Brent-Handy, G. Cárdenas-Galindo y L. A. García-Serrano, «"Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  and  $\text{Pt/TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  Applied in n-Hexane Isomerization",» *Open Journal of Metal*, vol. 3, nº 3, pp. 34-44, 2013.
- [27] J. R. Sohn, Y. H. Kim, B. L. Lee y H. W. Kim, «"Physicochemical and Catalytic Properties of  $\text{NiSO}_4$  Supported on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for Acid Catalysis",» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 13, nº 6, pp. 1035-1042, 2007.
- [28] X. Bokhimi y A. Morales, «"Sulfate Ions in Titania Polymorphs",» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 29, nº 1, pp. 31-40, 2004.
- [29] D. Das, H. K. Mishra, K. M. Parida y A. K. Dalai, «"Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxides",» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 189, nº 2, pp. 271-282, 2002.
- [30] F. Delannay, "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Louvaine la Neuve, Belgium: Marcel Dekker, Inc., 1984, pp. 387-404.
- [31] B. C. Gates y H. Knözinger, "Advances in Catalysis", Vols. %1 de %250, 51, 52, Amsterdam, The Netherlands: Academic Press & Elsevier, 2006, 2007, 2009.
- [32] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth y J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", vol. 1, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [33] M. Che y J. C. Védrine, "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysis From Structure to Surface Reactivity", vol. 1, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [34] A. W. Chester y E. G. Derouane, "Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial", 5th ed., Dordrecht, The Netherlands: Springer Science+Business Media B. V., 2009.
- [35] J. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino y A. Y. Nosaka, «"Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds",» *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, nº 2, pp. 143-148, 2005.
- [36] Y. Wang, Z. H. Jiang y F. J. Yang, «"Effect of Fe-doping on the pore structure of mesoporous titania",» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 134, nº 1, pp. 76-79, 2006.
- [37] M. P. Seabra, I. M. Miranda-Salvado y J. A. Labrincha, «"Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol-gel and used as photocatalyst",» *Ceramics International*, vol. 37, nº 8, pp. 3317-3322, 2011.

- [38] R. García-Alamilla y S. Robles-Andrade, «"Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina",» *Revista Enlace Químico*, vol. 1, n° 10, pp. 7-10, 2008.
- [39] L. R. Pizzio, «"Mesoporous titania: effect of thermal treatment on the texture and acidic properties",» *Materials Letters*, vol. 59, n° 8-9, pp. 994-997, 2005.
- [40] H. Esteban-Benito, T. Del Ángle-Sánchez, R. García-Alamilla, J. M. Hernández-Enríquez, G. Sandoval-Robles y F. Paraguay-Delgado, «"Synthesis and physicochemical characterization of titanium oxide and sulfated titanium oxide obtained by thermal hydrolysis of titanium tetrachloride,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, n° 03, pp. 737-745, 2014.
- [41] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen y H. Chu, «"A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal",» *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, n° 6, pp. 2336-2361, 2010.
- [42] A. Kumar, N. Yadav, M. Bhatt, N. J. Mishra, P. Chaudhary y R. Singh, «"Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review",» *Research Journal od Chemical Sciences*, vol. 5, n° 12, pp. 98-105, 2015.
- [43] D. A. Ward y E. I. Ko, «"Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method",» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 421-433, p. 34, 1995.
- [44] K. Prasad, D. V. Pinjari, A. B. Pandit y S. T. Mhaske, «"Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique",» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, n° 2, pp. 409-415, 2010.
- [45] J. H. Bang y K. S. Suslick, «"Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials",» *Advanced Materials*, vol. 22, n° 10, pp. 1039-1059, 2010.
- [46] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, "Principios de Análisis Instrumental", Sexta ed., México, D.F.: CENAGE Learning, 2008.
- [47] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, «"Surface area and pore texture of catalysts",» *Catalysis Today*, vol. 41, n° 1-3, pp. 207-219, 1998.
- [48] J. B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurements and Theory", Amsterdam, The Nertherlands: Elsevier, 2006.
- [49] R. Cid y G. Pecchi, «"Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts",» *Applied Catalysis*, vol. 1, pp. 15-21, 1985.

- [50] M. N. Alaya y M. A. Rabah, «"Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  catalyst",» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 1, pp. 1-11, 2012.
- [51] L. J. Alemany, M. A. Bañares, E. Pardo, F. Martín-Jiménez y J. M. Blasco, «"Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System",» *Materials Characterization*, vol. 44, n° 3, pp. 271-275, 2000.
- [52] J. Yu, J. C. Yu, W. Ho, K. P. Leung, B. Cheng, G. Zhang y X. Zhao, «"Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania",» *Applied Catalysis A: General*, vol. 255, pp. 309-320, 2003.
- [53] A. Dabler, A. Feltz, Jung J., W. Ludwig y E. Kaiserberger, «"Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis",» *Journal of Thermal Analysis*, vol. 33, pp. 803-809, 1988.
- [54] J. Yu, J. Yu, Q. Ho y L. Zhang, «"Preparation of highly photocatalytic active nano-sized  $\text{TiO}_2$  particles via ultrasonic irradiation",» *Chemical Communications*, vol. 0, n° 19, pp. 1942-1943, 2001.
- [55] D. Chen, D. Yang, Q. Wang y Z. Jiang, «"Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles",» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 45, n° 12, p. 4110-4116, 2006.
- [56] M. Zhou, J. Yu y B. Cheng, «"Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  powders prepared by an ultrasonic method",» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, n° 3, pp. 1838-1847, 2006.
- [57] R. López, R. Gómez y S. Oros-Ruiz, «"Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$ -Cr sol-gel prepared semiconductors",» *Catalysis Today*, vol. 166, n° 1, pp. 159-165, 2011.
- [58] M. A. Vargas-Urbano, Y. H. Ochoa-Muñoz, Y. Ortigón-Fernández, P. Mosquera, J. E. Rodríguez-Páez y R. J. Camargo-Amado, «"Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos",» *Ingeniería & Desarrollo*, vol. 29, n° 2, pp. 186-201, 2011.
- [59] M. May-Lozano, G. M. Ramos-Reyes, R. López-Medina, S. A. Martínez-Delgadillo, J. Flores-Moreno y I. Hernández-Pérez, «"Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B- $\text{TiO}_2$ : Orange II Photodegradation",» *International Journal of Photochemistry*, vol. 2014, pp. 1-8, 2014.
- [60] Y. Zarazua-Aguilar, S. P. Paredes-Carrera, J. C. Sánchez-Ochoa, J. R. Avendaño-Gómez y S. O. Flores-Valle, «"Influencia de la Irradiación Microondas/Ultrasonido en

- la Síntesis Sol-Gel de Nanopartículas de Dióxido de Titanio para su Aplicación en Fotocatálisis",» *Revista Mexicana de Ingeniería*, vol. 16, n° 3, pp. 899-909, 2017.
- [61] A. Di-Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato y L. Palmisano, «"Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions",» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, n° 1-3, pp. 366-376, 2008.
- [62] M. Tsega y F. B. Dejene, «"Influence of acidic pH on the formulation of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property",» *Heliyon*, vol. 3, n° 2, pp. 1-16, 2017.
- [63] S. Jiamwijitkul, B. Jongsomjit y P. Praserttham, «"Effect of Boron-modified MCM-41-supported dMMAO/Zirconocene Catalyst on Copolymerization of Ethylene/1-Octene for LLDPE Synthesis",» *Iranian Polymer Journal*, vol. 16, n° 8, pp. 549-559, 2007.
- [64] V. Stengl, V. Houskova, S. Bakardjieva y N. Murafa, «"Photocatalytic Activity of Boron-Modified Titania under UV and Visible-Light Illumination",» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, n° 2, pp. 575-580, 2010.
- [65] D. Mao, G. Lu y Q. Chen, «"Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: the effect of catalyst calcination temperature and solvent",» *Applied Catalysis A: General*, vol. 279, n° 12, pp. 145-153, 2005.
- [66] B. D. Cullity y S. R. Stock, «10. Determination of Crystal Structure,» de *Elements of X-Ray Diffraction*, Edinburg, Pearson New International Edition, 2014, pp. 305-341.
- [67] J. I. Garza-Arévalo, I. García-Montes, M. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, V. Rodríguez-González y L. Hinojosa-Reyes, «"Fe doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater",» *Materials Research Bulletin*, vol. 73, n° 1, pp. 145-152, 2016.
- [68] M. Lubas, J. J. Jasinski, M. Sitarz, L. Kurpaska, P. Podsiad y J. Jasinski, «"Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications",» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 133, pp. 867-871, 2014.
- [69] Y. Hu, H. L. Tsai y C. L. Huang, «"Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles",» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 5, pp. 691-696, 2003.

- [70] A. K. Hassan, L. M. Torell y L. Börjesson, «"Structural changes of  $B_2O_3$  through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study",» *Physical Review B*, vol. 45, n° 22, pp. 12797-12805, 1992.
- [71] T. Rainer, «"Determination of the  $H_3BO_3$  concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy",» *American Mineralogist*, vol. 87, pp. 56-58, 2002.
- [72] A. M. Jubb y H. C. Allen, «"Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition",» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, n° 10, pp. 2804-2812, 2010.
- [73] Z. He, W. Que, J. Chen, Y. He y G. Wang, «"Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous  $TiO_2$  photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization",» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, n° 7, pp. 924-928, 2013.
- [74] P. Goswami y J. N. Ganguli, «"Evaluating the potential of a new titania precursor for the synthesis of mesoporous Fe-doped titania with enhanced photocatalytic activity",» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, n° 8, pp. 2077-2084, 2012.
- [75] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu y S. Li, «"Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution",» *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 21, pp. 6831-6836, 2008.
- [76] L. Liang, Y. Yulin, L. Xinrong, F. Ruiqing, S. Yan, L. Shuo, Z. Lingyun, F. Xiao, T. Pengxiao, X. Rui, Z. Wenzhi, W. Yazhen y M. Liqun, «"A direct synthesis of B-doped  $TiO_2$  and its photocatalytic performance on degradation of RhB",» *Applied Surface Science*, vol. 265, pp. 36-40, 2013.
- [77] H. Fei, Y. Liu, Y. Li, P. Sun, Z. Yuan, B. Li, D. Ding y T. Chen, «"Selective synthesis of borated meso-macroporous and mesoporous spherical  $TiO_2$  with high photocatalytic activity",» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, n° 1-3, pp. 318-324, 2007.
- [78] X. Cao, S. Luo, C. Liu y J. Chen, «"Synthesis of Bentonite-Supported  $Fe_2O_3$ -Doped  $TiO_2$  superstructures for highly promoted photocatalytic activity and recyclability",» *Advanced Powder Technology*, vol. 28, n° 3, pp. 993-999, 2017.
- [79] R. Pereira-Cavalcante, R. Falcao-Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Espulgas y A. Machulek-Junior, «"Synthesis and characterization of B-doped  $TiO_2$  and their performance for the degradation of metoprolol",» *Catalysis Today*, vol. 252, pp. 27-34, 2015.
- [80] D. H. Quiñones, A. Rey, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán y G. Li-Puma, «"Boron doped  $TiO_2$  catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides:

- Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine",» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 178, pp. 74-81, 2015.
- [81] Q. Sheng, S. Yuan, J. Zhang y F. Chen, «"Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly",» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 87, n° 3, pp. 177-184, 2006.
- [82] M. I. Arregoitia-Quezada, R. García-Alamilla, J. M. Hernández-Enríquez, F. Paraguay-Delgado, L. A. García-Serrano y J. L. Rivera-Armenta, «"Effect of the method and impregnation time on the surface acidity of zirconia modified with boron",» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 82, n° 1, p. 28–39, 2017.
- [83] R. Chang y K. A. Goldsby, «Capítulo 8 - Relaciones periódicas entre los elementos,» de *"Química"*, China, Mc Graw Hill, 2013, pp. 358-359.
- [84] V. Syzrantsev, E. Paukshtis, T. Larina, Y. Chesalov, S. Bardakhanov y A. Nomoev, «"Features of Surface Structures of Alumina and Titanium Dioxide Nanoparticles Produced Using Different Synthesis Methods",» *Journal of Nanomaterials*, vol. 1, pp. 1-10, 2018.
- [85] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer y L. Pasupulety, «"In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal",» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 190, n° 3, pp. 261-274, 2001.
- [86] J. A. C. Ruíz, D. M. .. A. Melo, J. R. Souza y L. O. Álcazar, «"Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption",» *Materials Research*, vol. 5, n° 2, pp. 173-178, 2002.