



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO Y
PROPIEDADES DE POLVOS DE TiO₂ OBTENIDOS POR
SONOQUÍMICA Y SOL-GEL”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ARTURO VELASCO HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

Co-DIRIGIDO POR

Dra. MARGARITA SÁNCHEZ DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO Y
PROPIEDADES DE POLVOS DE TiO₂ OBTENIDOS POR
SONOQUÍMICA Y SOL-GEL”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ARTURO VELASCO HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

Co-DIRIGIDO POR

Dra. MARGARITA SÁNCHEZ DOMÍNGUEZ

SINODALES

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

DIRECTOR

Dra. MARGARITA SÁNCHEZ DOMÍNGUEZ

SINODAL

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

SINODAL

Dra. CLAUDIA GUTIÉRREZ ANTONIO

SINODAL

Dr. FRANCISCO DE MOURE FLORES

SINODAL

Mayén Hdez. S.A.

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Dióxido de Titanio	1
1.1.1. Estructura Cristalina	2
1.1.2. Propiedades ópticas y eléctricas del TiO ₂	2
1.2. Métodos de obtención	5
1.2.1. Síntesis Sol-Gel	7
1.2.2. Síntesis sonoquímica	8
1.2.2.1. Cavitación acústica	10
1.3. Fotocatálisis con TiO ₂	10
1.3.1. Recombinación	12
1.3.2. Estrategias para mejorar la fotoactividad del TiO ₂	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. GENERAL	15
2.2. ESPECÍFICOS	15
3. METODOLOGÍA	16
3.1. Reactivos	16
3.2. Material y equipos	16
3.3. Métodos	17
3.3.1. Datos generales	17

3.3.2. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ a partir del proceso de sol-gel.	17
3.3.3. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ a partir del proceso de sonoquímica.	18
3.3.4. Caracterización de los polvos	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	24
4.1. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ a partir del proceso de sol-gel	24
4.2. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ a partir del proceso de sonoquímica	25
4.3. Degradación fotocatalítica de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ obtenidos a partir del proceso de sol-gel	26
4.4. Degradación fotocatalítica de los polvos nanoestructurados de TiO ₂ obtenidos a partir del proceso de sonoquímica	30
4.5. Otras pruebas de degradación fotocatalítica	33
4.6. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa	37
4.7. Caracterización por difracción de rayos X.	38
4.8. Caracterización por espectroscopía Raman	42
4.9. Caracterización por microscopía electrónica de barrido	45
5. CONCLUSIONES	50
6. REFERENCIAS	51

ÍNDICE DE CUADROS

Contenido	Página
1. Datos cristalográficos de los diferentes polimorfos del TiO_2 .	3
2. Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 .	4
3. Potenciales estándar de reducción de oxidantes comunes.	13
4. Datos de los reactivos usados en las síntesis.	18
5. Relaciones de precursores para la síntesis sol-gel del TiO_2 .	24
6. Características de la síntesis sonoquímica del TiO_2 utilizando HF.	25
7. Características de la síntesis sonoquímica del TiO_2 utilizando diferentes ácidos.	26
8. Valores de ancho de banda prohibida para las diferentes muestras.	37
9. Valores de tamaño de cristal para las diferentes muestras.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
1. Estructuras cristalinas del TiO ₂ (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita.	3
2. Morfologías de partículas de TiO ₂ nanométrico. (a-f) Anatasa, (g) Brookita, y (h) Rutilo.	6
3. Esquema del mecanismo de formación de especies reactivas de oxígeno en el proceso fotocatalítico del TiO ₂ .	12
4. Sistema de reacción fotocatalítico montado para las pruebas.	20
5. Difractómetro Panalytical Empyrean.	21
6. (a) Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, (b) Sistema de Microanálisis De Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX) Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.	22
7. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HBr de: (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.	27
8. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HCl de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.	28
9. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HF de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.	28
10. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de H ₂ SiF ₆ de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.	29
11. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HI de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.	29
12. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por el proceso sonoquímico con la adición de HB.	31
13. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por el proceso sonoquímico con la adición de HCl.	31
14. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO ₂ producido por el proceso sonoquímico con la adición de HF.	32

15. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$.	32
16. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de HI.	33
17. Fotografía del sistema fotocatalítico con luz solar.	34
18. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 comercial, (a) lámpara germicida, (b) luz solar.	35
19. Descomposición fotocatalítica del AM con exposición a la luz solar con los materiales: a) 3HFSi1M (sol-gel) y b) 3HFSi45Hz80T-b (sonoquímica).	35
20. Exposición del AM a la lámpara germicida sin catalizador.	36
21. Energía de banda prohibida del polvo TiO_2 obtenido por: a) sol-gel, b) sonoquímica.	38
22. Difractogramas de los polvos de TiO_2 obtenidos por sol-gel.	40
23. Difractogramas de los polvos de TiO_2 obtenidos por sonoquímica.	41
24. Espectros Raman de polvos de TiO_2 obtenidos por la ruta sol-gel.	43
25. Espectros Raman de polvos de TiO_2 obtenidos por la ruta sonoquímica	44
26. Imágenes MEB de la muestra 5HF45Hz40T-b. (a) Magnificación a 10000 x, (b) Magnificación a 5000 x.	46
27. Imágenes MEB de la muestra 3HFSi45Hz80T-b. (a) Magnificación a 50000 x, (b) Magnificación a 25000 x.	46
28. Imágenes MEB de la muestra 5HB45Hz80T-a. (a) Magnificación a 5000 x, (b) Magnificación a 10000 x.	46
29. Imágenes MEB de la muestra 5HI45Hz40T-a. (a) Magnificación a 10000 x. (b) Magnificación a 25000 x.	47
30. Imágenes MEB de la muestra 5HCl45Hz40T-a. (a) Magnificación a 10000 x. (b) Magnificación a 20000 x.	47
31. Imágenes MEB de la muestra 5HF1M. Magnificación a (a) 10000 x. (b) 25000 x, (c) 50000 x, (d) 100000 x.	48

32. Imágenes MEB de la muestra 3HFSi1M. Magnificación a (a) 50000 x. (b) 100000 x.	48
33. Imágenes MEB de la muestra 5HB1M. Magnificación a (a) 25000 x. (b) 50000 x.	49
34. Imágenes MEB de la muestra 5HI1M. Magnificación a (a) 100000 x. (b) 200000 x.	49
35. Imágenes MEB de la muestra 5HCl1M. Magnificación a (a) 25000 x. (b) 50000 x.	49

RESUMEN

En el presente trabajo, se obtuvieron polvos de dióxido de titanio (IV) (TiO_2) mediante las técnicas de sol-gel y sonoquímica. En ambas técnicas se usaron diferentes catalizadores ácidos como: ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico y ácido yodhídrico. De estos ácidos se probarán cantidades de 0.1, 0.3 y 0.5 moles por cada mol de isopropóxido de titanio (alcóxido utilizado). En la técnica sol-gel se determinó adicionalmente el efecto de la cantidad de agua que se adicionó a las soluciones; se probaron 0, 1, 3 y 5 moles por mol de isopropóxido de titanio. En la técnica sonoquímica se estudió el efecto de la frecuencia (25 y 45 KHz) y la temperatura (40, 60 y 80 °C) además de los diferentes ácidos ya mencionados. Se realizaron caracterizaciones mediante espectroscopía de reflectancia difusa, espectroscopía Raman, difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La eficiencia fotocatalítica, fue determinada mediante la fotodegradación de azul de metileno en solución acuosa y se cuantificó por espectroscopía UV-Vis con estándares externos.

1. ANTECEDENTES

1.1. Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más ampliamente utilizado debido a su alta fotactividad, bajo costo, baja toxicidad, buena estabilidad química y térmica. En las últimas décadas se han obtenido varios avances interesantes en relación a este óxido. El primer avance importante fue en 1972 cuando Fujishima y Honda informaron sobre la división fotoelectroquímica del agua utilizando un ánodo de TiO_2 y un electrodo de platino. La fotocatalisis con TiO_2 se utilizó por primera vez para la remediación de contaminantes ambientales en 1977, cuando Frank y Bard reportaron la reducción del CN^- en agua. Esto condujo a un aumento dramático en la investigación en esta área debido a la posibilidad de purificar el agua y aire a través de la utilización de la energía solar.

Wang y colaboradores (1997), trabajaron con superficies con un excelente anti-empañamiento y habilidades de auto-limpieza, atribuido a las propiedades súper hidrófilas de las superficies de TiO_2 fotoexcitado. El uso de nano TiO_2 en una eficiente celda solar sensibilizada con colorantes (DSSC), fue reportado por Graetzel y O'Regan en 1991 (Pelaez y col., 2013).

El dióxido de titanio ha sido extensamente usado en gran variedad de aplicaciones como lo son los sensores de gas, cerámicos dieléctricos, catálisis para procesos térmicos y fotoinducidos, celdas solares fotovoltaicas y pigmentos. Las características físicas y químicas del TiO_2 pueden ser controladas por su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina. Materiales nanoestructurados con tamaños cristalinos ultrafinos (<100 nm) y elevada área superficial han atraído un substancial interés debido a sus inusuales propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas (Wang y Ying, 1999).

1.1.1. Estructura Cristalina

El nombre con el que la IUPAC reconoce a este compuesto es óxido de titanio (IV), a pesar de ello, comúnmente se le identifica bajo el nombre de Titania. Este compuesto existe como tres polimorfos diferentes: anatasa, rutilo y brookita. La fuente primaria y la forma más estable de TiO_2 es el rutilo. Todos los polimorfos pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio y típicamente la anatasa es metaestable y la brookita se transformará a rutilo termodinámicamente estable, por calcinación a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. En las tres formas, los átomos de titanio (Ti^{4+}) se coordinan a seis átomos de oxígeno (O^{2-}), formando octaedros de TiO_6 . La anatasa se compone de octaedros que comparten esquinas (vértices), los cuales forman planos (001) que resultan en una estructura tetragonal. En el rutilo los octaedros comparten bordes en los planos (001) para dar una estructura tetragonal, y en la brookita, ambos, bordes y esquinas se comparten para dar una estructura ortorrómbica (ver Cuadro 1 y Figura 1) (Pelaez y col., 2013).

El TiO_2 es típicamente un semiconductor de tipo n, debido a deficiencia de oxígeno. El ancho de banda prohibida es 3.2 eV para la fase anatasa, 3.0 eV para la fase rutilo, y $\sim 3.2\text{ eV}$ para la fase brookita. La anatasa y el rutilo son los principales polimorfos y sus propiedades se resumen en el Cuadro 2 (Pelaez y col., 2013).

También se ha reportado algunas otras fases como la monoclinica de baja temperatura, $\beta\text{-TiO}_2$, y la Cotunnita que se sintetiza a altas presiones, aunque de ellas se tiene muy poca información. Las estructuras del TiO_2 se pueden encontrar bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas y útiles para diversas aplicaciones.

1.1.2. Propiedades ópticas y eléctricas del TiO_2

La estructura electrónica del TiO_2 se ha estudiado mediante diversas técnicas experimentales, por ejemplo, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, la absorción de rayos X y espectroscopia de emisión de rayos X.

Cuadro 1. Datos cristalográficos de los diferentes polimorfos del TiO₂.

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura Cristalográfica	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Grupo espacial	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pcab
Parámetros de celda (Å)	a = 4.5933 b = - c = 2.9592	a = 3.7852 b = - c = 9.5139	a = 9.1819 b = 4.4558 c = 5.1429
Z (moléculas/celda)	2	4	8
Estructura			
Coordinación del Ti	6	6	6
Distancia Ti-O (Å)	2 a 1.946 4 a 1.984	2 a 1.946 4 a 1.964	2 a 1.993 1 a 1.865 1 a 1.919 1 a 1.945 1 a 2.040

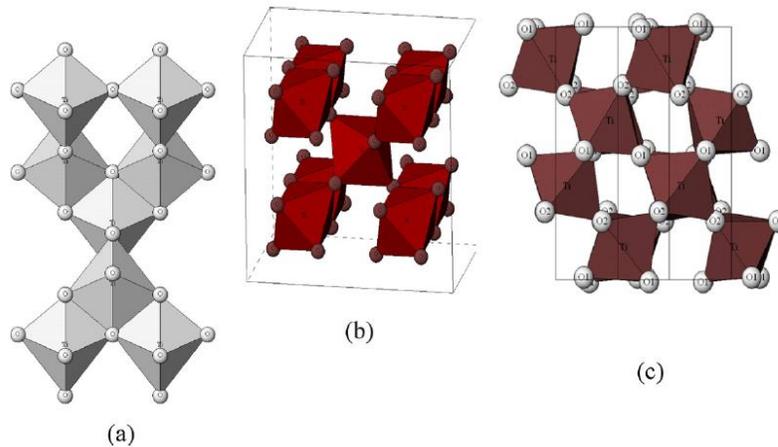


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO₂ (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita.

Cuadro 2. Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo del TiO₂.

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	2500-3000
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Dureza Mohr	5.5	6.5-7.0
Índice de refractividad	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
Densidad (g/cm ³)	3.79	4.13

El rutilo es estable bajo tratamiento térmico, mientras que la anatasa y la brookita se someten a una transición de fase no reversible en rutilo cuando se calienta a alta temperatura. En nanoescala, se informó de que la secuencia de transformación entre las tres fases de TiO₂ depende del tamaño de la partícula (TP) y del pH. De hecho, las energías de las tres fases son lo suficientemente cerca uno del otro para ser revertido por pequeñas diferencias en la energía superficial. La anatasa es termodinámicamente más estable cuando TP < 11 nm, la brookita es la fase más estable para 11 < TP < 35 nm, y para el rutilo TP > 35 nm. Sin embargo, el rutilo se estabiliza en relación con la anatasa en soluciones muy ácidas, mientras que en soluciones muy alcalinas la anatasa se estabiliza en relación con el rutilo y la brookita. Las propiedades electrónicas del TiO₂ varían de acuerdo con el polimorfo estudiado. Estudios detallados sobre rutilo a bajas temperaturas mostraron que la banda prohibida cerca del borde está dominado por las transiciones directas a 3.06 eV (405 nm, T = 1.6 K). En el caso de la anatasa hay un consenso de que el borde de absorción es de alrededor de 3.2 eV (384 nm), asociado con transiciones indirectas. La brookita tiene energías de banda prohibida que van desde 3.1 hasta 3.4 eV (365 - 400 nm), y no parece haber consenso sobre si las transiciones

directas o indirectas dominan la respuesta óptica. Estos valores dan transiciones en el dominio ultravioleta (Brayner y col., 2013).

1.2. Métodos de obtención

La síntesis de TiO_2 nanoestructurado (nanopartículas, películas delgadas, materiales nanoporosos) está disponible, gracias a la variedad de métodos de preparación: mecánicos, químicos o físicos; en un medio líquido o gaseoso.

El rutilo es comúnmente preparado por un enfoque hidrotérmico (relativamente elevadas temperaturas y presiones), de hecho, la fase rutilo es termodinámicamente estable y su formación necesita "condiciones duras" como medios ácidos, altas temperaturas y/o largos tiempos de preparación. El nanorutilo puede, sin embargo, ser obtenido por química suave.

Las rutas de síntesis de la anatasa son numerosas y variadas, debido a su metaestabilidad. La síntesis hidrotérmica se emplea frecuentemente en la literatura, pero la hidrólisis de precursores de Ti (IV) bajo condiciones suaves es el método más ampliamente utilizado, a veces a través de la intermediación de un gel. También se ha investigado sobre la precipitación en solución acuosa.

La fase Brookita sigue siendo una fase exótica y pocos reportes informan sobre la síntesis de Brookita pura, especialmente a nanoescala, de hecho, las rutas de síntesis más comunes son formas hidrotérmicas pero conducen esencialmente a partículas de tamaño micrométrico. La brookita nanométrica puede ser sintetizada por termohidrólisis de TiCl_4 en medios acuosos.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, las morfologías observadas son muy diferentes, incluso para una misma estructura cristalina, como se muestra en la Figura 2. Para métodos de síntesis y detalles ver referencias: a) Durupthy y col., 2007, b) Yang y col., 2008, c) Sugimoto y col., 2003, d) Kandiel y col., 2010, e) Wu y col., 2008, f) Roy y col., 2008, g) Pottier y col., 2001, h) Cassaignon y col., 2007.

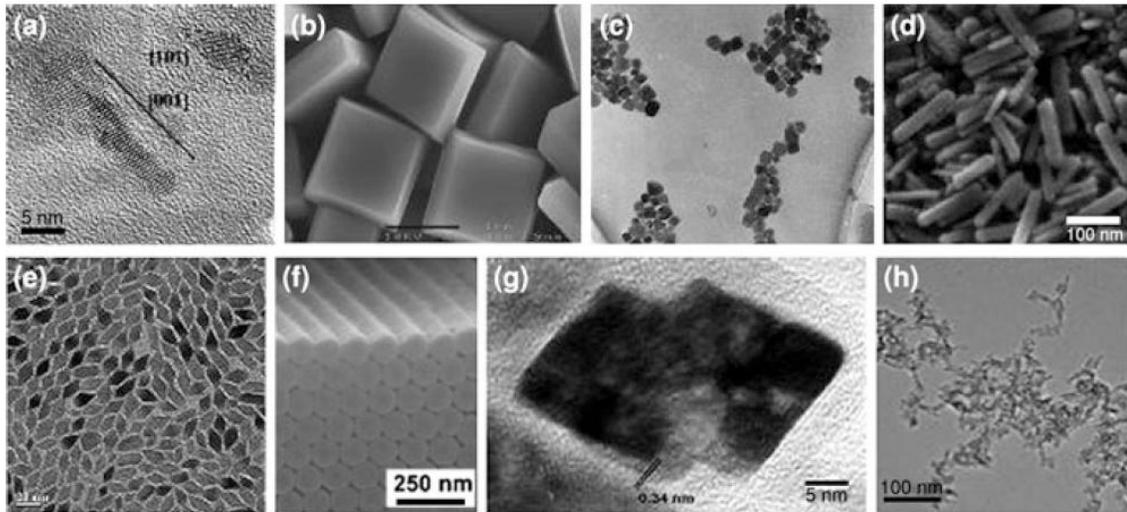


Figura 2. Morfologías de partículas de TiO_2 nanométrico. (a-f) Anatasa, (g) Brookita, y (h) Rutilo.

Los métodos de síntesis u obtención de TiO_2 , reportados en la literatura, pueden ser desde caros y sofisticados, en donde se engloban todos los sistemas que requieren altos vacíos, hasta los más económicos y sencillos de implementar en el laboratorio, como la técnica sol-gel. Esta técnica es una de las preferidas cuando se trata de obtener materiales cerámicos, ya que de una manera muy flexible permite el control de la pureza, el tamaño de partícula y la impurificación in situ.

Cuando se desea obtener el material en cuestión en forma de polvos, se suma a esta técnica algún tratamiento térmico a fin de acelerar la reacción y/o evaporar los solventes. Una manera específica de mejorar la obtención de polvos a partir de una solución precursora, es someterla a un tratamiento ultrasónico. Mediante las vibraciones ultrasónicas, se favorece la formación del material y dependiendo de la frecuencia y tiempo se puede controlar el tamaño de partícula final.

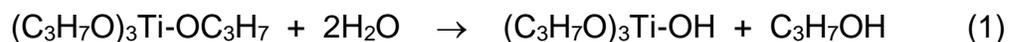
1.2.1. Síntesis Sol-Gel

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-100 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, como son atracción de van der Waals y de cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es suficientemente pequeña de modo que exhibe movimiento Browniano (o difusión Browniana), un camino al azar regido por el momentum impartido por colisiones con moléculas del medio de suspensión. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son un líquido y humo si son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas a partir de los cuales es posible preparar materiales cerámicos, metálicos y otras partículas inorgánicas.

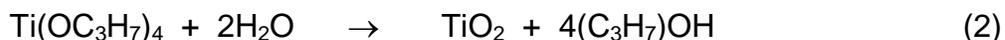
Un cerámico es usualmente definido por decir lo que éste no es: un compuesto inorgánico no metálico, algunos podrían incluso decir que no es un calcogenuro. Incluimos entonces todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos, cristalinos y no cristalinos.

En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos de partida) para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Por ejemplo, los precursores comunes para el óxido de aluminio incluyen sales inorgánicas (sin contenido de C) como son $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. El último es un ejemplo de un alcóxido, la clase de precursores más comúnmente usados en la investigación sol-gel.

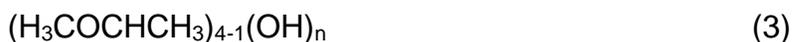
Los alcóxidos metálicos son precursores metálicos populares debido a su fácil reactividad con el agua. La reacción es llamada hidrólisis, debido a que los iones hidroxilo son capaces de enlazarse al átomo metálico. La ecuación 1 muestra la reacción inicial de hidrólisis para el precursor que será utilizado en este trabajo:



Dependiendo de la cantidad de agua, la hidrólisis puede llegar a terminarse (así que todos los grupos de OR pueden ser reemplazados por OH), por ejemplo en la reacción de sustitución de grupos OR por grupos OH (ecuación 2).



O detenerse, mientras el metal está solo parcialmente hidrolizado (ecuación 3), para posteriormente hidrolizarse, añadiendo agua a la síntesis.



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir en una reacción de condensación. Por definición, la condensación libera una molécula pequeña, como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede conducir a la construcción de largas moléculas por un proceso de polimerización. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de modo que se extienda a través de la solución, se dice que la sustancia se transforma en un gel. El punto de gelación (o grado de reacción) es el tiempo al cual el último enlace es formado para formar esta molécula gigante. Entonces un gel es una sustancia que contiene un esqueleto de sólido continuo que encierra una fase líquida continua. Los geles pueden ser formados además por partículas de un sol, cuando las fuerzas de dispersión atractivas causan la unión de ellas tal como una forma de red (Jeffrey y Sherer, 1990).

1.2.2. Síntesis sonoquímica

El método de síntesis sonoquímica para la preparación de nanopartículas fue inicialmente aplicado por Suslick en 1991 (Suslick y col., 1994). Suslick preparó nanopartículas de Fe por sonificación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en una solución ácida, obteniéndose Fe amorfo con tamaño de partícula de 10-20 nm. El método de descomposición sonoquímica ha sido usado por Suslick para producir nanopartículas de Fe, Mo_2C , Ni, Pd y Ag. El método de sonoquímica ha sido de

gran importancia en el área de ciencia de materiales iniciando con la preparación de productos amorfos, incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos y el depósito de nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas.

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. Los fenómenos físicos responsables de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica. De acuerdo a las teorías publicadas para la formación de nanopartículas por sonoquímica; el evento fundamental que ocurre durante la síntesis, es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido. Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de está tiene lugar (Suslick y col., 1994).

Durante el colapso se generan temperaturas extremas en un intervalo de 5000 – 25000 K (Flynn, 1964), lo que es suficiente para que se presente el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo (Colussi y Hoffmann, 1999). Asimismo, también se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (10^{11} Ks^{-1}) que obstruye la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados, cuya formación no ha sido aún bien entendida.

De los factores que influyen en la propagación de sonido a través del líquido se tiene a la conductividad térmica y a la viscosidad. El ultrasonido induce reacciones como resultado de un proceso indirecto conocido como cavitación acústica.

1.2.2.1. Cavitación acústica

El primer reporte de este fenómeno fue hecho por Lord Rayleigh en el año de 1917. La cavitación acústica se define como el fenómeno de formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas dentro del líquido (Kurikka y col., 2001). Se ha propuesto que cuando la amplitud de la onda de presión llega a ser lo suficientemente grande, la presión negativa desarrollada durante la fase de compresión del ciclo acústico, es posible superar las fuerzas intermoleculares incrementando la distancia molecular entre las moléculas del solvente lo que produce una cavidad. La cavitación es comúnmente observada en medios líquidos con presiones acústicas de varias atmósferas. Debido a que las presiones de compresión se ajustan muy bien a los valores de la fuerza de tensión de agua (500 – 1300 atmósferas), la mayoría de las teorías sugieren que pequeños núcleos de gas o trazas de alguna impureza sirven como sitios de nucleación para la cavitación (Siguang y col., 2001; Wang y col., 2001).

Cuando la fase de compresión del ciclo acústico es restituida, este proceso es reversible y los gases se difunden fuera de la burbuja y su radio comienza un proceso de implosión. Dependiendo de las condiciones dentro del sistema, dos tipos distintos de cavitación pueden ser identificados dentro del líquido. Estos procesos son conocidos como cavitación estable y cavitación transitoria.

1.3. Fotocatálisis con TiO₂

La fotocatálisis es ampliamente utilizada para describir el proceso en el que se produce la aceleración de una reacción cuando un material, generalmente un semiconductor, interactúa con la luz de energía suficiente (o de una cierta longitud de onda) para producir especies oxidantes reactivas (ROS) que puede conducir a la transformación fotocatalítica de un contaminante. Debe tenerse en cuenta que durante la reacción fotocatalítica, al menos dos eventos deben darse simultáneamente para que el éxito de la producción de especies reactivas oxidantes. Típicamente, la primera implica la oxidación de H₂O adsorbida por

huecos fotogenerados, el segundo implica la reducción de un aceptor de electrones (oxígeno disuelto típicamente) por electrones fotoexcitados; estas reacciones conducen a la producción de un radical hidroxilo y el anión radical superóxido, respectivamente (Pelaez y col., 2012).

Está claro que la fotocatalisis implica la generación asistida de fotones de las especies catalíticamente activas en lugar de que la luz actúe como un catalizador en una reacción. Si el proceso de fotoexcitación inicial se produce en una molécula de adsorbato, el cual interactúa con el estado base del sustrato de catalizador, el proceso se conoce como una "fotorreacción catalizada", si, por el otro lado, la fotoexcitación inicial tiene lugar en el sustrato catalizador y el catalizador fotoexcitado luego interactúa con la molécula de adsorbato, el proceso es una "fotorreacción sensibilizada". En la mayoría de los casos, la fotocatalisis heterogénea se refiere a la fotocatalisis de semiconductor o fotorreacciones de semiconductores sensibilizadas.

En la fotocatalisis, la luz de energía mayor que la banda prohibida del semiconductor, excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 3). En el caso del TiO_2 en fase anatasa, la banda prohibida es 3.2 eV, por lo tanto, se requiere luz UV (≤ 387 nm) para fotoexcitar dicha fase. La absorción de un fotón excita un electrón a la banda de conducción (e_{CB}^-) generando un hueco positivo en la banda de valencia (h_{VB}^+).

Los portadores de carga pueden ser atrapados como sitios de defecto Ti^{3+} y O^- en la red de TiO_2 , o pueden recombinarse, disipando la energía. Alternativamente, los portadores de carga pueden migrar a la superficie del catalizador e iniciar reacciones redox con los adsorbatos. Huecos positivos pueden oxidar OH^- o agua en la superficie para producir radicales OH^\bullet , que son potentes oxidantes (ver Cuadro 3). Los radicales hidroxilos posteriormente pueden oxidar especies orgánicas con sales minerales que producen la mineralización, es decir la transformación de la molécula orgánica hasta CO_2 y H_2O .

Los electrones en la banda de conducción pueden ser atrapados rápidamente por el oxígeno molecular adsorbido sobre la partícula de TiO_2 , que se reduce para formar el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que pueden reaccionar adicionalmente con H^+ para generar radicales hidroperoxilo ($\bullet\text{OOH}$) y una mayor reducción electroquímica produce H_2O_2 . Estas especies reactivas de oxígeno también pueden contribuir a las vías oxidativas tales como la degradación de un contaminante (Chen, 2009).

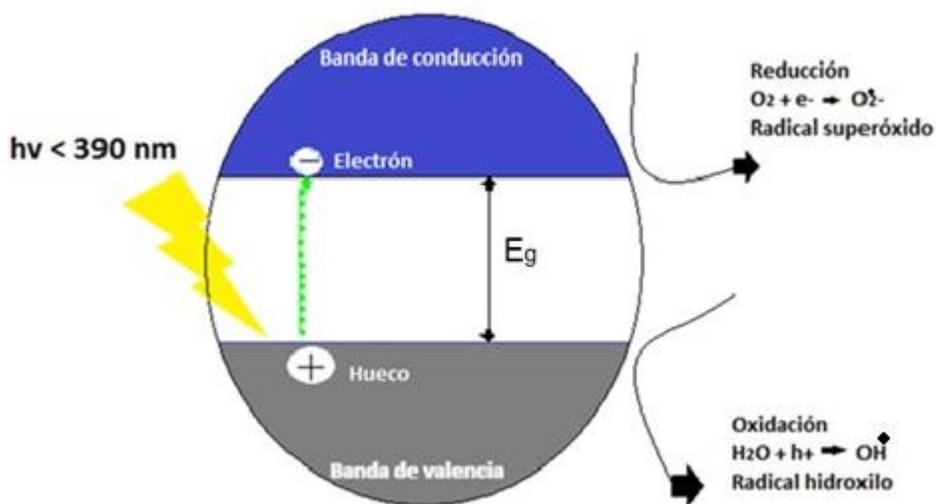


Figura 3. Esquema del mecanismo de formación de especies reactivas de oxígeno en el proceso fotocatalítico del TiO_2 .

1.3.1. Recombinación

La recombinación de portadores de carga fotogenerados es la principal limitación en la fotocatalisis con semiconductores, ya que reduce la eficiencia cuántica general. Cuando se produce la recombinación, el electrón excitado vuelve a la banda de valencia sin reaccionar con especies adsorbidas no radiativamente, disipando la energía en forma de luz o calor.

Cuadro 3. Potenciales estándar de reducción de oxidantes comunes.

Oxidante	Reacción de media celda	Potencial de oxidación (V)
•OH (Radical hidroxilo)	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.8
O ₃ (Ozono)	$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2.07
H ₂ O ₂ (Peróxido de Hidrógeno)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
HClO (Ácido hipocloroso)	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.49
Cl ⁻ (Cloruro)	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46

La recombinación puede ocurrir ya sea en la superficie o en el volumen y en general es facilitada por las impurezas, defectos, o todos los factores que introducen imperfecciones superficiales a granel o en el cristal. Serpone y colaboradores, encontraron que la captura de electrones excitados por especies como Ti³⁺ se produjo en una escala de tiempo de ~ 30 ps y que aproximadamente 90% o más de los electrones fotogenerados se recombinan dentro de los 10 ns (Serpone y col., 1995).

El dopaje con iones, acoplamiento de heterounión y cristales de tamaño nanométrico han sido reportados para promover la separación del par electrón-hueco, reduciendo la recombinación y por lo tanto mejorando la actividad fotocatalítica. Por ejemplo, los cristallitos de TiO₂ de Evonik (Degussa) P25 contienen una combinación de anatasa (~ 80%) y rutilo (~ 20%). El potencial banda de conducción del rutilo es más positiva que la de anatasa lo que significa que la fase rutilo puede actuar como un sumidero de electrones para los electrones fotogenerados de la banda de conducción de la fase anatasa. Muchos investigadores atribuyen la alta actividad fotocatalítica de esta preparación al contacto íntimo entre dos fases, la mejora de la separación de electrones y huecos fotogenerados, y resultando en una reducción de la recombinación (Chen, 2009).

1.3.2. Estrategias para mejorar la fotoactividad del TiO₂

Se ha adoptado varias estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica de TiO₂. Se pueden resumir ya sea como modificaciones morfológicas, tales como el aumento de área superficial y porosidad, o modificaciones químicas, mediante la incorporación de componentes adicionales en la estructura de TiO₂. Aunque la activación en luz visible (VLA) para fotocátalisis de TiO₂ requiere modificaciones químicas, sus eficiencias globales han mejorado significativamente mediante el control de la morfología de los semiconductores.

La morfología del TiO₂ más comúnmente utilizada es la de nanopartículas monodispersas en el que el diámetro se controla para dar beneficios del tamaño de los cristales pequeños (alta área superficial, la reducción de recombinación a granel) sin los efectos perjudiciales asociados con partículas muy pequeñas (recombinación superficial, baja cristalinidad). Se han sintetizado nanoestructuras unidimensionales (1D, nanotubos, nanorods, nanohilos, nanocintas, nanoagujas) por síntesis hidrotermal, pero se le dio gran énfasis a la formación de películas nanotubulares auto ensamblables cultivadas por anodización electroquímica en láminas de metal de titanio. Las ventajas de este tipo de estructuras son su morfología, porosidad controlada, y baja recombinación en los límites de grano que se traducen en un mejor rendimiento en aplicaciones fotoinducidas, principalmente en la fotocátalisis. Un uso interesante de los nanotubos de TiO₂ en aplicaciones fotocatalíticas es el crecimiento de membranas autosoportadas de flujo continuo (Chen, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1. GENERAL

Sintetizar polvos nanoestructurados de TiO_2 a partir de las técnicas sol-gel y sonoquímica, así como evaluar y comparar su eficiencia fotocatalítica.

2.2. ESPECÍFICOS

1. Obtener polvos nanoestructurados de TiO_2 mediante la técnica de sol-gel utilizando diferentes ácidos como catalizadores en las soluciones precursoras.
2. Obtener polvos nanoestructurados de TiO_2 a partir del proceso sonoquímico utilizando diferentes ácidos como catalizadores en las soluciones precursoras.
3. Determinar el desempeño fotocatalítico de los diferentes polvos obtenidos, en la degradación de azul de metileno en fase acuosa.
4. Caracterización fisicoquímica de los diferentes polvos obtenidos.

3. METODOLOGÍA

3.1. Reactivos

- Ácido bromhídrico
- Ácido clorhídrico
- Ácido fluorhídrico
- Ácido hexafluorosilésico
- Ácido yodhídrico
- Agua desionizada
- Azul de metileno
- Etanol
- Gas nitrógeno
- Isopropóxido de titanio

3.2. Material y equipos

- Agitador magnético
- Celdas para espectrofotómetro UV-Vis
- Caja de guantes para atmósfera controlada (nitrógeno)
- Centrífuga a 5000 rpm
- Espectrofotómetro UV-Vis
- Horno para secado
- Lámpara germicida
- Matraces volumétricos
- Microespátula
- Micropipetas
- Mortero de ágata
- Plato caliente con agitación
- Pinzas de tres dedos
- Pissetas
- Probetas

- Puntas para micropipeta
- Socket para lámpara
- Soportes universales
- Tubos de ensaye
- Baño de ultrasonido con frecuencia variable
- Vasos de precipitado
- Viales

3.3. Métodos

3.3.1. Datos generales

En el cuadro 4, se resumen las propiedades físico-químicas de interés de los reactivos empleados en la preparación de las soluciones precursoras, tanto por sol-gel como por sonoquímica.

3.3.2. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO_2 a partir del proceso de sol-gel.

Se preparó una solución con la mitad del volumen de etanol calculado, adicionando el H_2O y el ácido calculados para cada muestra. Después se preparó una segunda solución con la mitad restante de etanol, adicionando el isopropóxido de titanio sobre el alcohol. La primera solución se vertió lentamente sobre la segunda mientras se agitaba. La preparación de estas soluciones requirió de una atmósfera de nitrógeno.

Las muestras se dejaron reposar y secar al medio ambiente hasta obtener el material completamente libre de líquidos. Una vez secas las muestras, se molieron en un mortero de ágata y se guardaron y etiquetaron en viales. No se realizaron lavados para eliminar el ácido remanente en las muestras.

Cuadro 4. Datos de los reactivos usados en las síntesis.

Compuesto Químico	Fórmula Química	Peso Molar (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)	Marca
Isopropóxido de titanio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284.22	0.955	97	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.75	99.8	JT Baker
Ácido bromhídrico	HBr	80.91	1.49	-	Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	1.18	38	JT Baker
Ácido fluorhídrico	HF	20.01	1.16	48-51	JT Baker
Ácido hexafluorosilícico	H ₂ SiF ₆	144.09	1.22	35	Aldrich
Ácido yodhídrico	HI	127.91	1.7	-	-
Agua desionizada	H ₂ O	18	1	99.99	-

3.3.3. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO₂ a partir del proceso de sonoquímica.

Tomando como base las relaciones de ácido en las síntesis de sol-gel, se buscó mediante baño sónico optimizar el proceso de obtención de polvos de TiO₂.

Se preparó una primera solución mezclando el isopropóxido de titanio con el volumen calculado de etanol. La preparación de estas soluciones requirió de una atmósfera de nitrógeno. En una primera serie de soluciones precursoras, la cantidad de ácido calculado se adicionó sobre el etanol de estas primeras soluciones antes de ser preparadas. En la segunda serie de soluciones

precursoras, la cantidad de ácido calculado se mezcló con el medio acuoso colocado en el baño sónico.

Se utilizó un baño sónico marca ELMA modelo TI-H 5, se llenó moderadamente el recipiente con agua corriente. Se colocó dentro del baño un vaso de precipitados con 50 mL de agua desionizada y se controló la temperatura del baño y la frecuencia según la síntesis a realizar. Una vez preparado el baño y obtenida la solución precursora, se goteó esta solución sobre el vaso de precipitados en el baño sónico. Al finalizar el goteo, se tapó el vaso con plástico adherente y se cerró el equipo. Las soluciones se dejaron tratar bajo la radiación ultrasónica del baño durante una hora.

Al finalizar el proceso sonoquímico, las soluciones se dejaron reposar y el producto de síntesis fue secado con el propósito de evaporar los disolventes y el agua remanente; la temperatura de secado no fue mayor a 100 °C, a fin de preservar las características estructurales obtenidas. Una vez secas las muestras, se molieron en un mortero, se guardaron y etiquetaron en viales. No se realizaron lavados para eliminar el ácido remanente en las muestras.

3.3.4. Caracterización de los polvos

Una vez preparados los polvos de TiO_2 , se estudiaron sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, auxiliándonos de varias técnicas de caracterización. Los polvos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

1. Pruebas de degradación de azul de metileno (AM) en solución acuosa

La actividad fotocatalítica de los polvos fue determinada mediante el fotoblanqueado (fotodegradación) de AM en solución acuosa. El espectro de absorción del AM tiene bandas de absorción en el intervalo de los 200 a 800 nm. Las bandas más intensas son las que se ubican entre 500 y 750 nm y fueron estas las que utilizamos para cuantificar la actividad fotocatalítica.

Para evaluar la disminución de la concentración de AM y la velocidad de degradación, el estudio se basó en el montaje de un equipo en el que el polvo (fotocatalizador de TiO_2 nanoestructurado) estuviera disperso en la solución de AM y al mismo tiempo recibiera la mayor cantidad de radiación UV posible, proporcionada por una lámpara de luz ultravioleta tipo PL-S de uso germicida con potencia de 9 watts protegida con un tubo de cuarzo, todo esto bajo agitación constante para garantizar uniformidad en la prueba (Figura 4). Para darle seguimiento a la reacción, se recolectaron alícuotas de 2.5 mL cada determinado tiempo. La absorbancia de las alícuotas fue medida en un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S; previa calibración con 5 estándares externos de AM. Cabe señalar que antes del análisis espectrofotométrico, las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 minutos para eliminar la cantidad remanente de TiO_2 en una centrífuga digital angular 12x15 mL marca Nahita modelo 2660. Al final de la fotocatalisis, se graficaron las concentraciones remanentes normalizadas como función del tiempo de avance de la reacción para cada muestra.



Figura 4. Sistema de reacción fotocatalítico montado para las pruebas.

2. Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el difractograma de DRX es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otras características.

Por medio del análisis de DRX, se establecieron las fases cristalinas de algunos polvos seleccionados, utilizando un equipo Panalytical Empyrean con radiación $\text{Cu-K}\alpha$, cuya longitud de onda es de 1.54 \AA , haciendo un barrido de 10° a 90° en 2θ , bajo las siguientes condiciones: 45kV , 40mA , 0.033° de incremento y 29.845 s por paso.



Figura 5. Difractómetro Panalytical Empyrean.

3. Microscopia electrónica de barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada

de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El SEM fue utilizado para evaluar la morfología de algunos materiales seleccionados usando un equipo Nova NanoSEM200 marca FEI acoplado con un Sistema de Microanálisis Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.

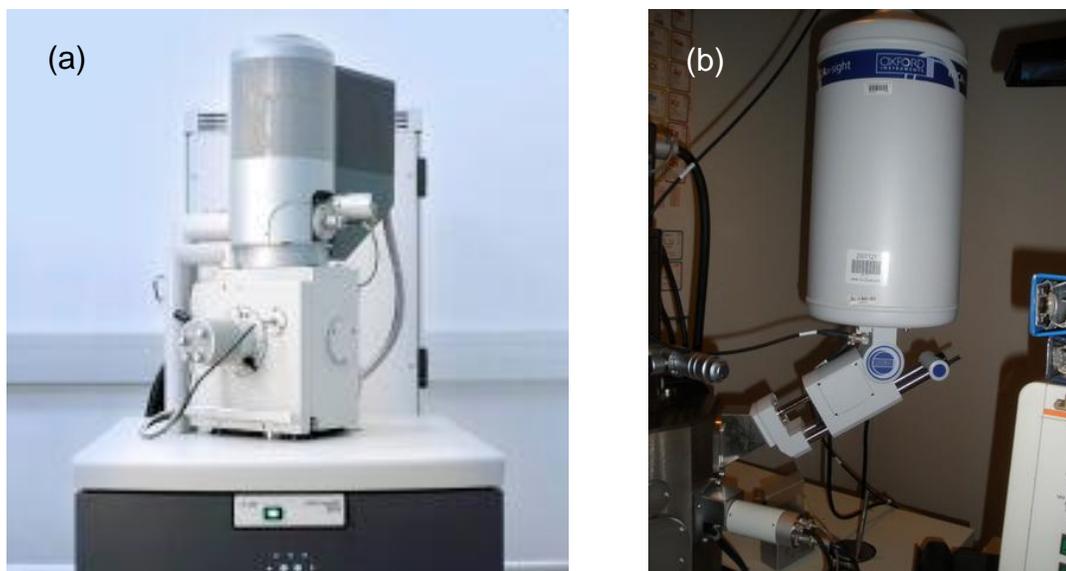


Figura 6. (a) Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, (b) Sistema de Microanálisis De Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX) Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.

4. Espectroscopia de reflectancia difusa

El análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible de reflectancia difusa, utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del espectro

electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La medición se realizó en un equipo marca Ocean optics de fibra óptica. Con un tiempo de integración de 2.2 s y blanco de alúmina. El espectro se midió en modo de transmisión y se calculó el valor del ancho de banda prohibida a partir del modelo de Kubelka-Munk:

$$K = \frac{(1 - R^\infty)^2}{2R^\infty}$$

donde K es el espectro de absorción y R^∞ es la reflectancia.

5. Espectroscopia Raman

En espectroscopia Raman, cuando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz se dispersa en todas direcciones y la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja.

Los análisis para la determinación de los modos de vibración e identificación de la estructura se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Raman Dilor modelo Labram II. Se empleó una potencia de 20 mW, con un láser de argón de 488 nm (láser azul), un objetivo de 50x, una rejilla de 1800 r/mm, slit de 200 μm y un tiempo de integración de 5 segundos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO₂ a partir del proceso de sol-gel

A partir del proceso sol-gel se obtuvo el material deseado sin mayor inconveniente, demostrando la viabilidad del método para la síntesis del material cerámico fotocatalizador. Las muestras se dividen según el ácido que se utilizó para la síntesis y la cantidad de agua utilizada para el proceso. La apariencia para la mayoría de los polvos fue de coloración blanca de textura fina, a diferencia de aquellos que fueron sintetizados con la adición de HBr y HI, los cuales presentaron una ligera coloración amarilla o café.

En el cuadro 5 se muestran las relaciones molares de reactivos para cada síntesis, donde X = Br (ácido bromhídrico), Cl (ácido clorhídrico), F (ácido fluorhídrico), FSi (ácido fluorosilícico), I (ácido yodhídrico). En total se trabajaron 60 síntesis diferentes.

Cuadro 5. Relaciones de precursores para la síntesis sol-gel del TiO₂.

Denominación	Moles de Isopropóxido de Titanio	Moles de Alcohol Etílico	Moles de Agua	Moles de Ácido
1HX0M				0.1
3HX0M	1	36	0	0.3
5HX0M				0.5
1HX1M				0.1
3HX1M	1	36	1	0.3
5HX1M				0.5
1HX3M				0.1
3HX3M	1	36	3	0.3
5HX3M				0.5
1HX5M				0.1
3HX5M	1	36	5	0.3
5HX5M				0.5

4.2. Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO₂ a partir del proceso de sonoquímica

A partir del proceso sonoquímico se obtuvieron un total de 33 muestras de los polvos de TiO₂. Las primeras muestras obtenidas corresponden al ácido fluorhídrico, con un total de 9 muestras, de las cuales a partir de su evaluación fotocatalítica y tomando como base aquellas que presentaron un mejor desempeño fotocatalítico, se obtuvieron las muestras restantes para los demás ácidos.

Los cuadros 6 y 7 resumen las características del proceso sonoquímico de los polvos de TiO₂ obtenidos según su síntesis, todas ellas se obtuvieron con una base de cálculo de 4 mL de isopropóxido de titanio, con 16 mL de etanol como disolvente y 50 mL de agua desionizada.

Cuadro 6. Características de la síntesis sonoquímica del TiO₂ utilizando HF.

Denominación	Frecuencia (kHz)	Temperatura (°C)	moles de HF	Medio de reacción
1HF25Hz80T	25	80	0.1	Agua + HF
1HF45Hz80T	45	80	0.1	Agua + HF
3HF25Hz80T	25	80	0.3	Agua + HF
3HF45Hz40T	45	40	0.3	Agua + HF
3HF45Hz60T	45	60	0.3	Agua + HF
3HF45Hz80T	45	80	0.3	Agua + HF
5HF45Hz40T	45	40	0.5	Agua + HF
5HF45Hz60T	45	60	0.5	Agua + HF
5HF45Hz80T	45	80	0.5	Agua + HF

En el Cuadro 7, X = Br (ácido bromhídrico), Cl (ácido clorhídrico), FSi (hexafluorosilícico), I (ácido yodhídrico).

Cuadro 7. Características de la síntesis sonoquímica del TiO₂ utilizando diferentes ácidos.

Denominación	Frecuencia (kHz)	Temperatura (°C)	moles de ácido	Medio de reacción
1HX25Hz80T-a	25	80	0.1	Agua + Ácido
1HX25Hz80T-b	25	80	0.1	Agua
3HX45Hz80T-a	45	80	0.3	Agua + Ácido
3HX45Hz80T-b	45	80	0.3	Agua
5HX45Hz40T-a	45	40	0.5	Agua + Ácido
5HX45Hz40T-b	45	40	0.5	Agua

La mayoría de los productos presentaron una coloración blanca, a diferencia de aquellas en las que su síntesis involucro ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, las cuales presentaron una ligera coloración tenue a amarillo.

4.3. Degradación fotocatalítica de los polvos nanoestructurados de TiO₂ obtenidos a partir del proceso de sol-gel

Se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica de AM en solución acuosa a una concentración inicial de 2.5×10^{-5} moles/L (6.397 ppm). En las Figuras 7 a 11 se muestran las gráficas de concentración normalizada de azul de metileno como función del tiempo en minutos. Cada gráfica está dispuesta de tal manera que permite revisar el comportamiento de las distintas muestras trabajadas (un total de 60). También cabe señalar que la decisión de utilizar una concentración normalizada de AM en las gráficas fue para efectos prácticos en la presentación de

resultados, pues de esta manera se puede realizar una mejor evaluación en conjunto de las muestras.

Todos los datos obtenidos fueron procesados en el paquete computacional OriginPro versión 9.0.

En este conjunto de gráficas de degradación de AM con polvos obtenidos por sol-gel, se puede observar que el tiempo máximo de exposición a la luz fue de 160 minutos. En algunos casos el experimento se detuvo un poco antes debido a que no se observaron cambios significativos que pudieran influir en la tendencia de la curva obtenida. En general, la adición de agua durante la síntesis no estableció un comportamiento catalítico de las muestras. Sin embargo, la cantidad y tipo de ácido si influenció el desempeño catalítico del polvo. En general a mayor cantidad de ácido, mayor fue el desempeño de los polvos.

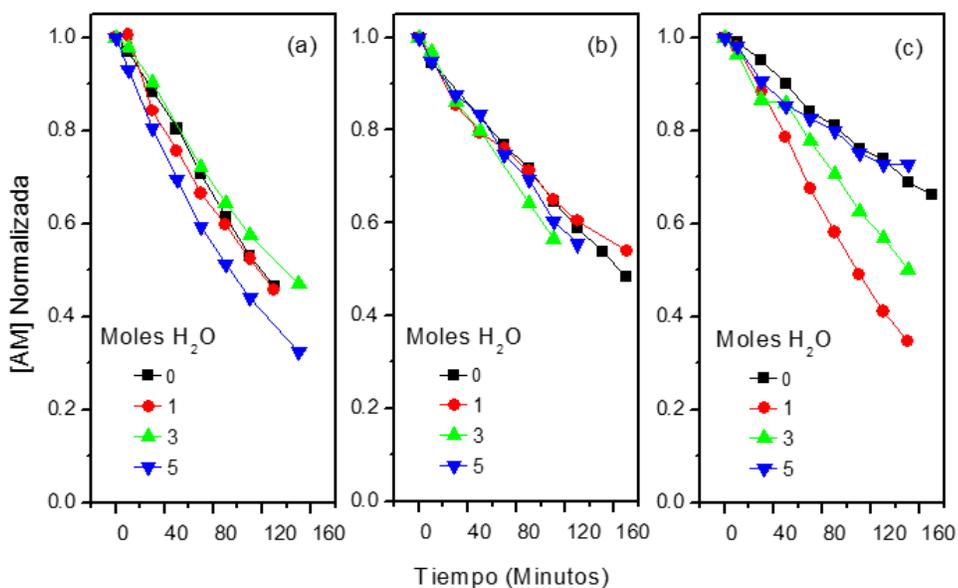


Figura 7. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HBr de: (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.

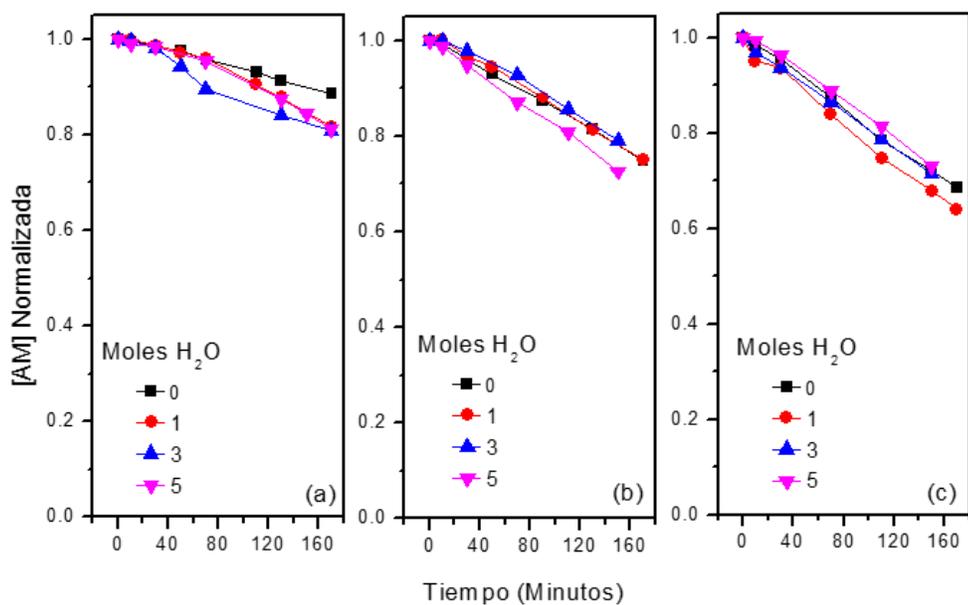


Figura 8. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HCl de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.

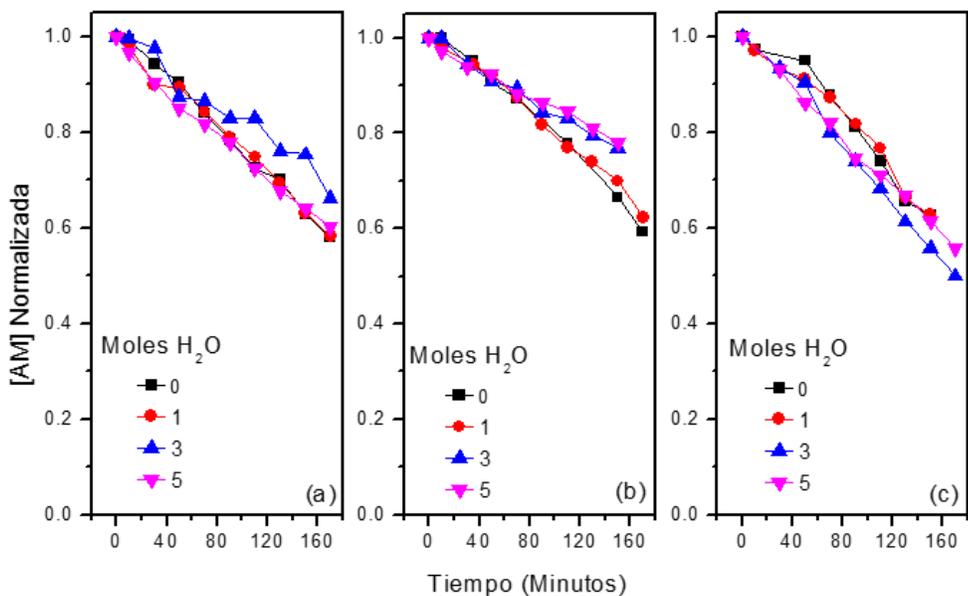


Figura 9. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO₂ producido por sol-gel con las relaciones molares de HF de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.

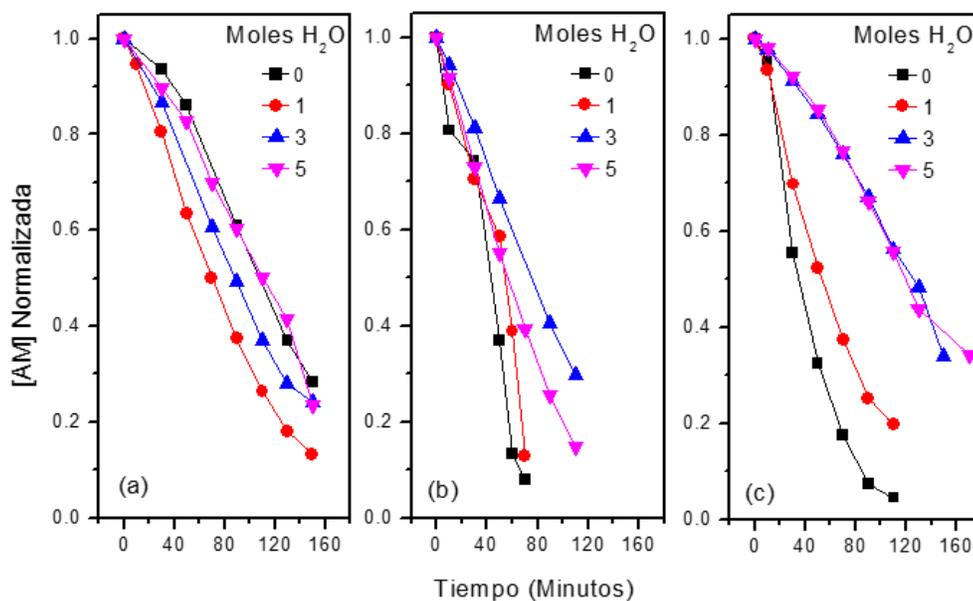


Figura 10. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por sol-gel con las relaciones molares de H_2SiF_6 de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.

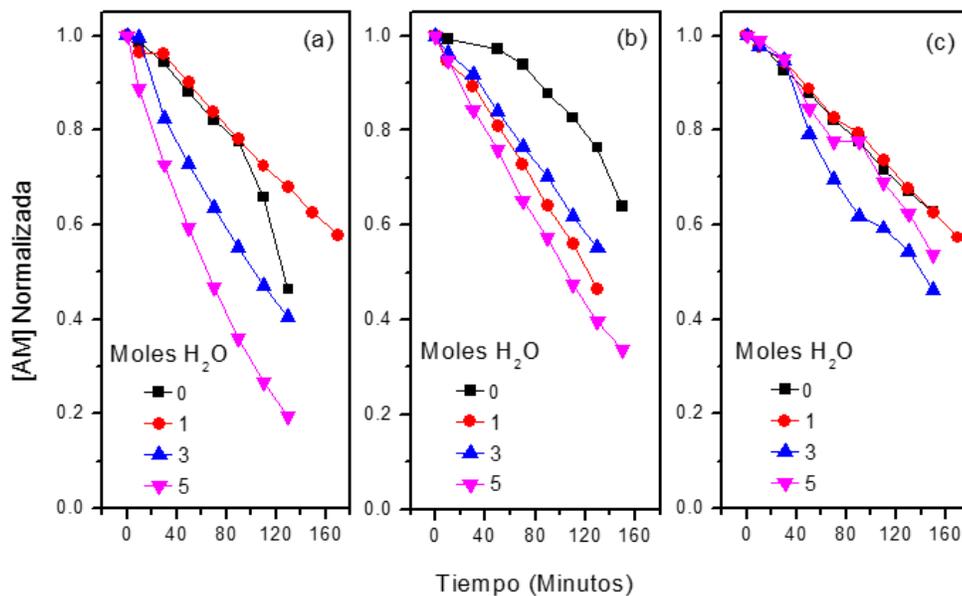


Figura 11. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por sol-gel con las relaciones molares de HI de; (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5.

De los resultados anteriores, se puede observar que los polvos obtenidos con la síntesis de $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ tuvieron el mejor desempeño, lográndose una degradación de más del 90% del AM a un tiempo menor de 120 minutos, para la muestra con cero moles de agua y 0.3 moles de ácido $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ (ver Figura 10 (b)). Más adelante se compara este resultado con el obtenido utilizando un polvo comercial marca Aldrich, fase anatasa, con tamaño de partícula ~ 25 nm.

4.4. Degradación fotocatalítica de los polvos nanoestructurados de TiO_2 obtenidos a partir del proceso de sonoquímica

También se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica de AM en solución acuosa a una concentración inicial de 2.5×10^{-5} moles/L (6.397 ppm). En las Figuras 12 a 16 se muestran las gráficas de concentración normalizada de azul de metileno como función del tiempo en minutos. La disposición de las gráficas permite revisar el comportamiento de las distintas muestras trabajadas bajo la misma cantidad de ácido utilizado. En estos resultados se utilizan concentraciones normalizadas a fin de poder comparar entre los diferentes resultados.

Todos los datos obtenidos fueron procesados en el paquete computacional OriginPro versión 9.0.

En este conjunto de gráficas de degradación de AM con polvos obtenidos por sonoquímica, se puede observar que el tiempo máximo de exposición a la luz fue de 160 minutos. En algunos casos el experimento se detuvo un poco antes debido a que no se observaron cambios significativos que pudieran influir en la tendencia de la curva obtenida. En general, la mayor influencia durante el proceso de preparación, fue la frecuencia y en segundo lugar la temperatura. El mejor desempeño catalítico fue para los polvos preparados a 45 Hz y 80 °C. De nueva cuenta a partir de la síntesis con $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ se obtuvieron los polvos con el mayor desempeño catalítico.

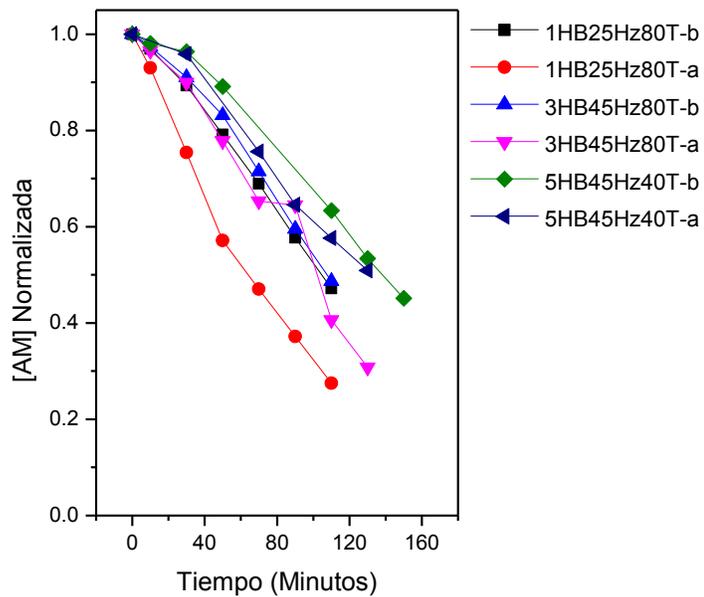


Figura 12. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de HB.

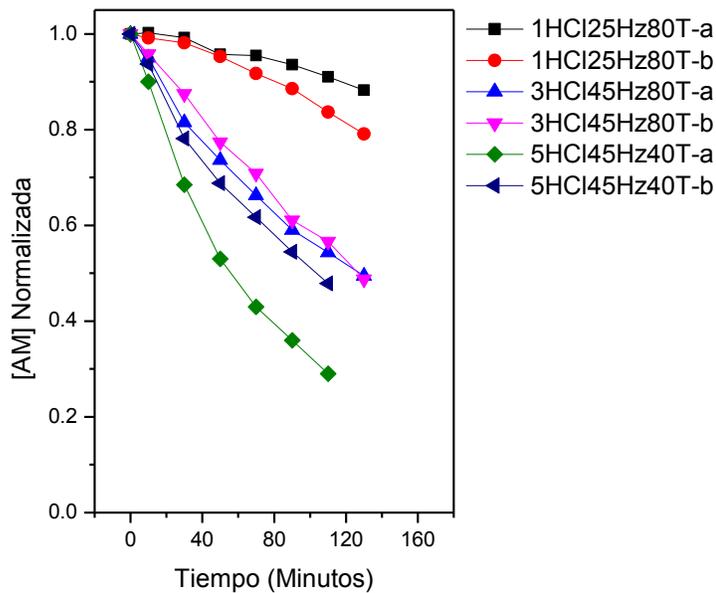


Figura 13. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de HCl.

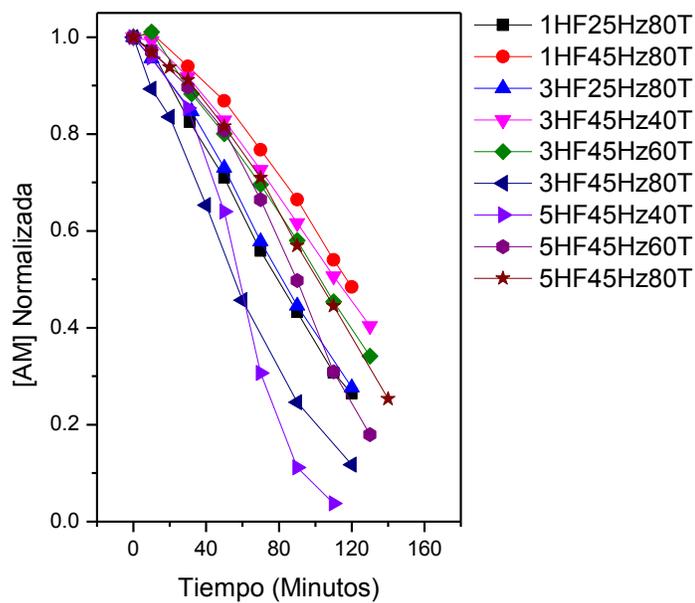


Figura 14. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de HF.

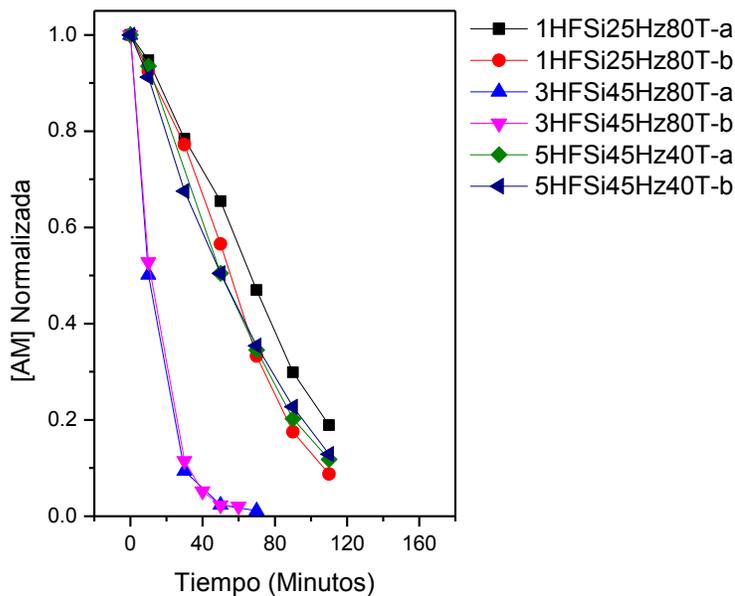


Figura 15. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 producido por el proceso sonoquímico con la adición de $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$.

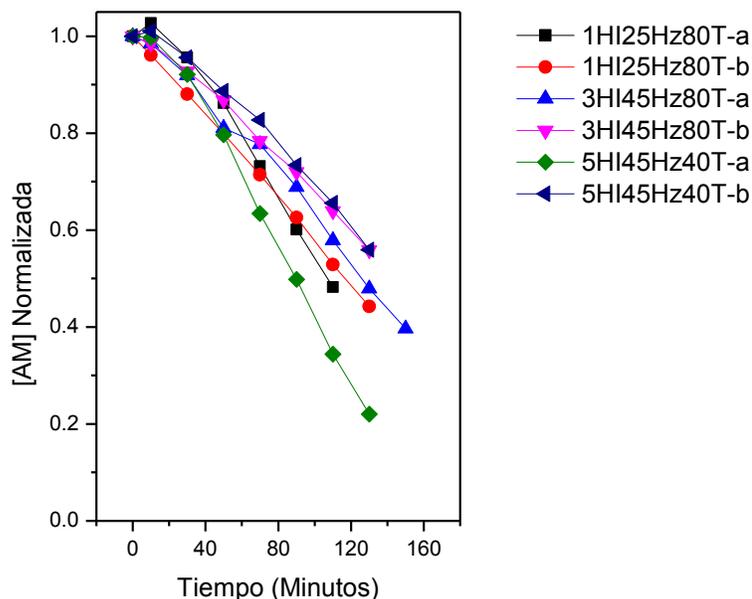


Figura 16. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO₂ producido por el proceso sonoquímico con la adición de HI.

En este conjunto de resultados, sobresale la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas a partir del ácido H₂F₆Si. La muestra con 0.3 moles de ácido a 45Hz y una temperatura de 80 °C, degrado casi por completo al AM en un tiempo de alrededor de 1 hora (ver Figura 15). Más adelante se compara este resultado con el obtenido utilizando un polvo comercial Sigma Aldrich, fase anatasa, con tamaño de partícula ~ 25 nm. Además se observa también un buen comportamiento de la muestra con 0.5 moles de HF obtenida a 45 Hz y 40 °C.

4.5. Otras pruebas de degradación fotocatalítica

Cabe señalar que los experimentos con luz solar de este apartado se realizaron en un prototipo por lotes que consiste de un tubo de cuarzo de 60 cm de largo y una pulgada de diámetro, con tapas herméticas de acero que tienen conexiones que permiten la recirculación del efluente mediante una bomba y mangueras (Figura 17). Este sistema permite tratar lotes de 4 litros. Estas pruebas se realizaron en el

transcurso de una semana, por lo que los resultados que se presentan en las gráficas son un promedio. Las condiciones climatológicas fueron favorables ya que no se presentó nubosidad y se observaron valores de iluminancia entre 90 a 122 klx.



Figura 17. Fotografía del sistema fotocatalítico con luz solar.

Además de la evaluación fotocatalítica de los polvos de TiO_2 obtenidos por sol-gel y sonoquímica, también se realizó la fotodegradación de la solución de AM utilizando un polvo comercial y como fuentes de iluminación la lámpara germicida y luz solar, Figuras 18a y 18b respectivamente. Así mismo, se realizó una fotocatalisis para el polvo 3HFSi1M obtenido por sol-gel reemplazando la lámpara ultravioleta por una exposición al sol (Figura 19 a). Se realizó un experimento más con el polvo denominado 3HFSi45Hz80T-b obtenido por el proceso sonoquímico (Figura 19 b) y luz solar.

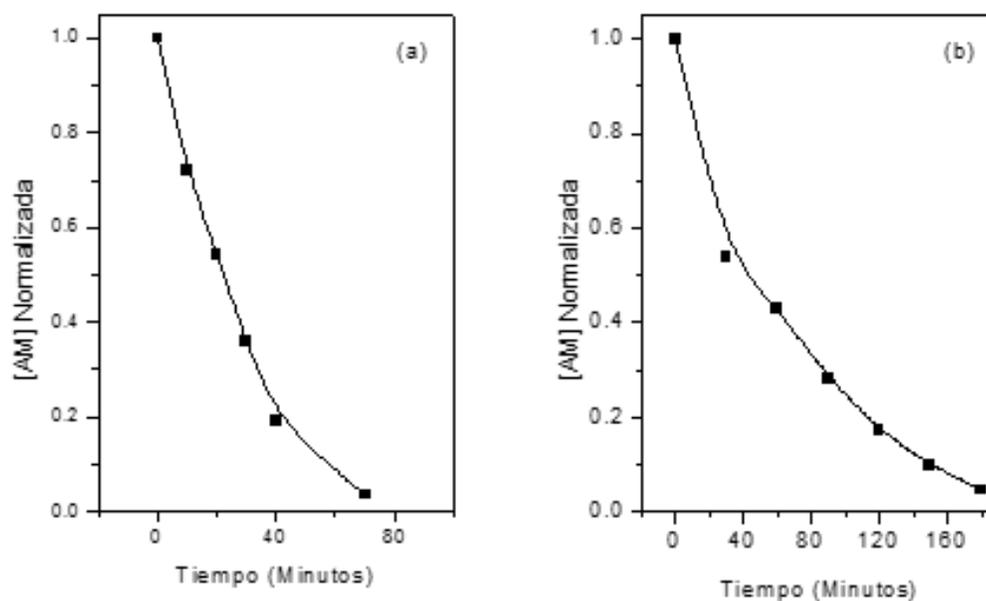


Figura 18. Descomposición fotocatalítica de AM con TiO_2 comercial, (a) lámpara germicida, (b) luz solar.

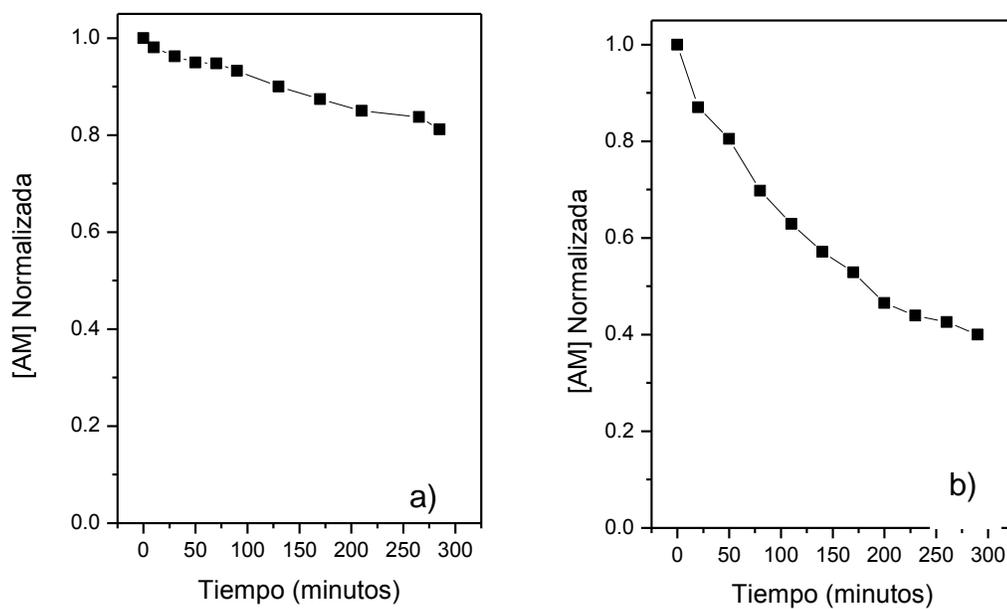


Figura 19. Descomposición fotocatalítica del AM con exposición a la luz solar con los materiales: a) 3HFSi1M (sol-gel) y b) 3HFSi45Hz80T-b (sonoquímica).

En la Figura 18 podemos observar que la degradación fotocatalítica se favorece con la lámpara germicida debido a que tiene una mayor potencia y radiación ultravioleta. Comparando estos resultados con el del polvo denominado 3HFSi45Hz80T-b obtenido por sonoquímica (ver Figura 15), podemos ver que este polvo es mejor que el comercial ya que se logra la degradación casi completa del AM en menos de 80 minutos utilizando la lámpara UV. Con luz solar (Figura 19 b) el resultado no es muy alentador en comparación al polvo comercial. Aunque se trataron de realizar los experimentos a condiciones ambientales lo más parecido posible, siempre hay pequeñas fluctuaciones que pueden afectar los resultados. En este sentido se propone como perspectiva, un estudio más sistematizado empleando radiación solar.

Por último, para establecer si la lámpara germicida provocaba la descomposición del AM por sí sola, se realizó un experimento en donde se expuso la solución inicial a diferentes tiempos de irradiación de la lámpara sin presencia de ningún catalizador (fotólisis), Figura 20.

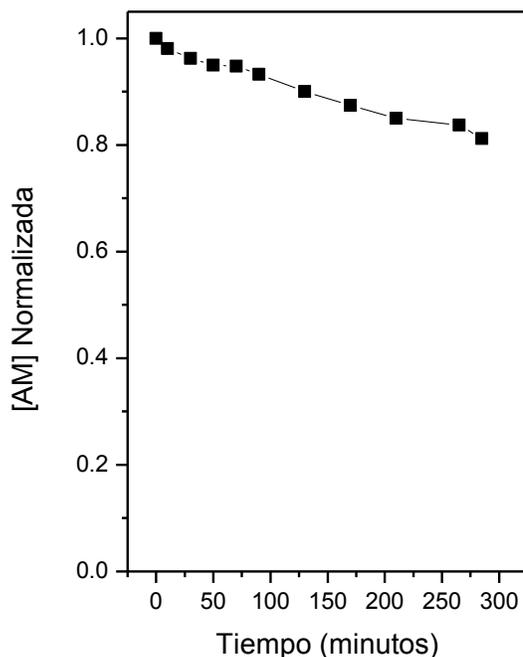


Figura 20. Exposición del AM a la lámpara germicida sin catalizador.

Al observar la poca influencia que tiene la lámpara germicida directamente en el AM (ver Figura 20), se descartó el experimento de exponer la solución a la radiación solar. De este experimento se concluyó que es necesario una fuente con mucha mayor potencia y por lo tanto mayor energía, para poder descomponer la molécula del AM.

Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa

El propósito de este análisis fue conocer las propiedades ópticas del material. La información más importante para ello es la determinación del valor de ancho de banda prohibido (E_g). La obtención de este valor fue posible con el uso de la función de Kubelka Munk presentada en la sección de métodos. Para éste análisis se optó por medir la transmitancia en cada muestra, a fin de comparar los valores de E_g . Estos cálculos sólo se realizaron en diez muestras, seleccionando un polvo por cada ácido y por cada tipo de síntesis. Los valores finales de E_g para las muestras se resumen en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Valores de ancho de banda prohibida para las diferentes muestras.

Muestra	Energía de banda prohibida E_g (eV)
5HF1M	3.46
3HFSi1M	3.54
5HB1M	3.42
5HI1M	3.66
5HCl1M	3.33
5HF45Hz40T-b	3.48
3HFSi45Hz80T-b	3.48
5HB45Hz80T-a	3.34
5HI45Hz40T-a	3.55
5HCl45Hz40T-a	3.34

La Figura 21 muestra el ancho de banda prohibida calculada mediante el modelo de Kubelka Munk para dos muestras seleccionadas. La extrapolación del borde de absorción hacia el borde de energía debe ser mayor a 3.20 eV, debido a que un tamaño de partícula menor a 12 nm siempre muestra un incremento en la energía de banda prohibida. Lo que es congruente con los valores obtenidos (Ping y col., 2004).

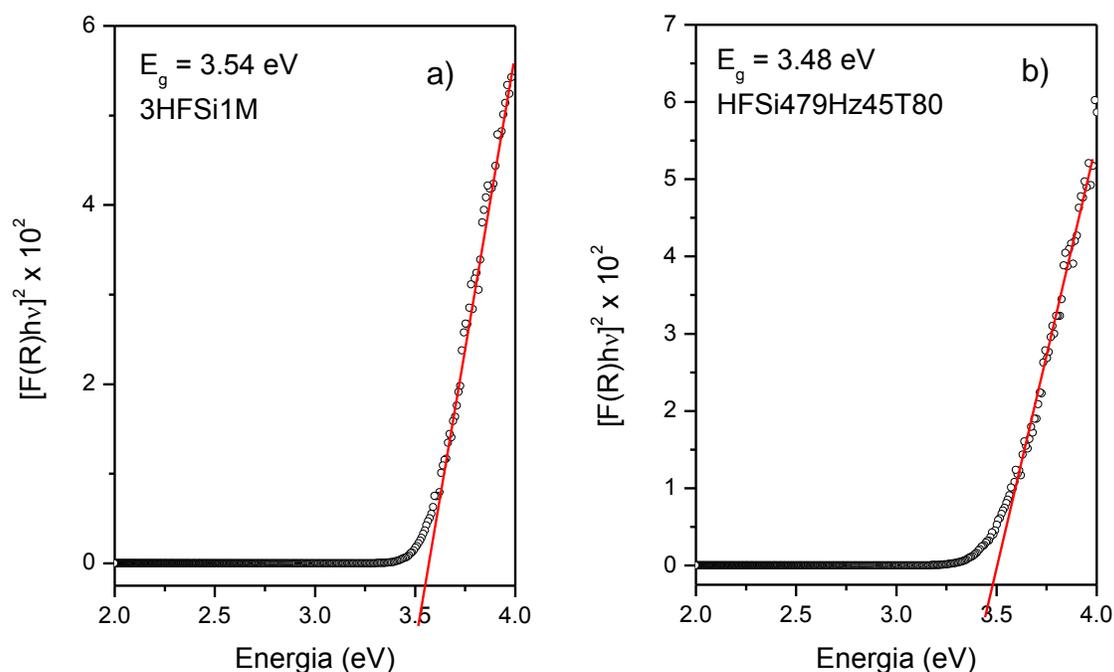


Figura 21. Energía de banda prohibida del polvo TiO_2 obtenido por: a) sol-gel, b) sonoquímica.

4.6. Caracterización por difracción de rayos X.

La finalidad de esta prueba es conocer la estructura cristalina de los materiales estudiados. La prueba se realizó a las diez muestras antes mencionadas, las Figuras 22 y 23 muestran los patrones de difracción de las muestras de TiO_2 obtenidas por las dos vías. La estructura observada para la mayoría de las muestras es la fase anatasa de acuerdo a la carta cristalográfica ICDD PDF 21-

1272 a excepción del polvo 5HI1M, donde el difractograma no muestra picos representativos de ninguna fase en especial, aún así se puede distinguir el inicio de un pico con base muy ancha y baja intensidad cercano a los 27° , lo que indica la presencia en muy poca proporción de la fase rutilo de acuerdo a la carta ICDD PDF 78 - 1509.

A diferencia de la ruta sol-gel, los polvos obtenidos por el proceso ultrasónico presentan una formación minoritaria de brookita en 4 de las 5 muestras, la cual presenta un pico de difracción de elevada intensidad cerca de 30.74° en 2θ , el cual corresponde al plano cristalográfico (211). Baozhu y colaboradores han reportado también mezclas de las diferentes fases cristalinas del TiO_2 obtenidos bajo radiación ultrasónica en presencia de diferentes medios, incluido el ácido clorhídrico (Baozhu y col., 2006).

Observamos que en la muestra 3HFSi45Hz40T-b los picos de difracción para los planos (004) y (200) presentan mayor intensidad que para el resto de las muestras y que esta muestra fue la que presentó mayor actividad fotocatalítica entre todas las muestras caracterizadas. Estos planos están relacionados con las facetas {001} de acuerdo a Fang y colaboradores, mencionando que la presencia de Flúor para la síntesis de TiO_2 favorece el crecimiento de estas facetas (Fang y col., 2012).

El Cuadro 9 muestra los valores obtenidos para el tamaño de cristal de los materiales de TiO_2 a partir de la ecuación de Sherrer En este observamos que los valores obtenidos están por debajo de los 7 nm y que el tamaño mayor corresponde a un material obtenido con el uso de HF durante su síntesis. Las dos muestras que presentaron ser amorfas no fueron tratadas por este método.

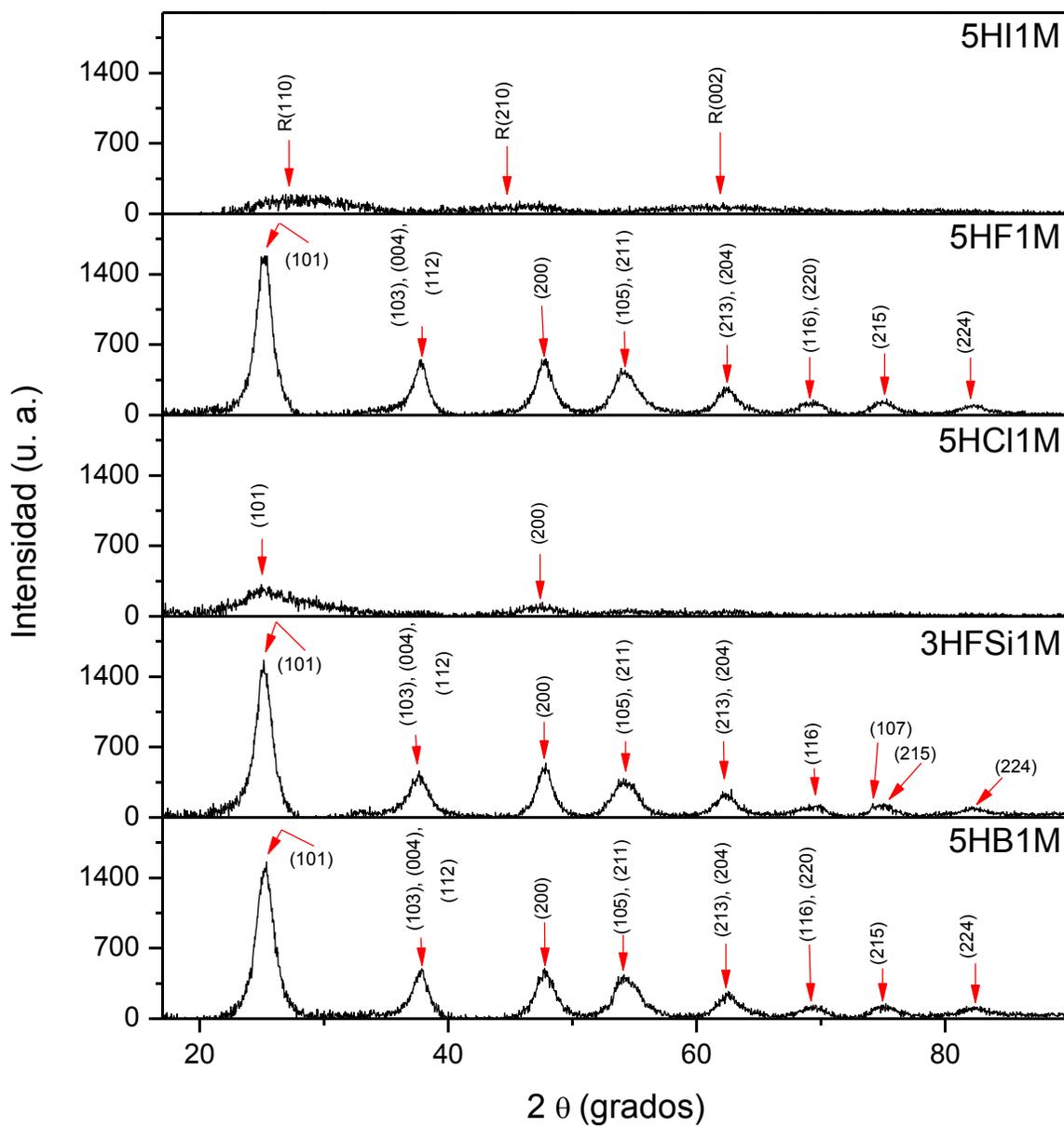


Figura 22. Difractogramas de los polvos de TiO_2 obtenidos por sol-gel.

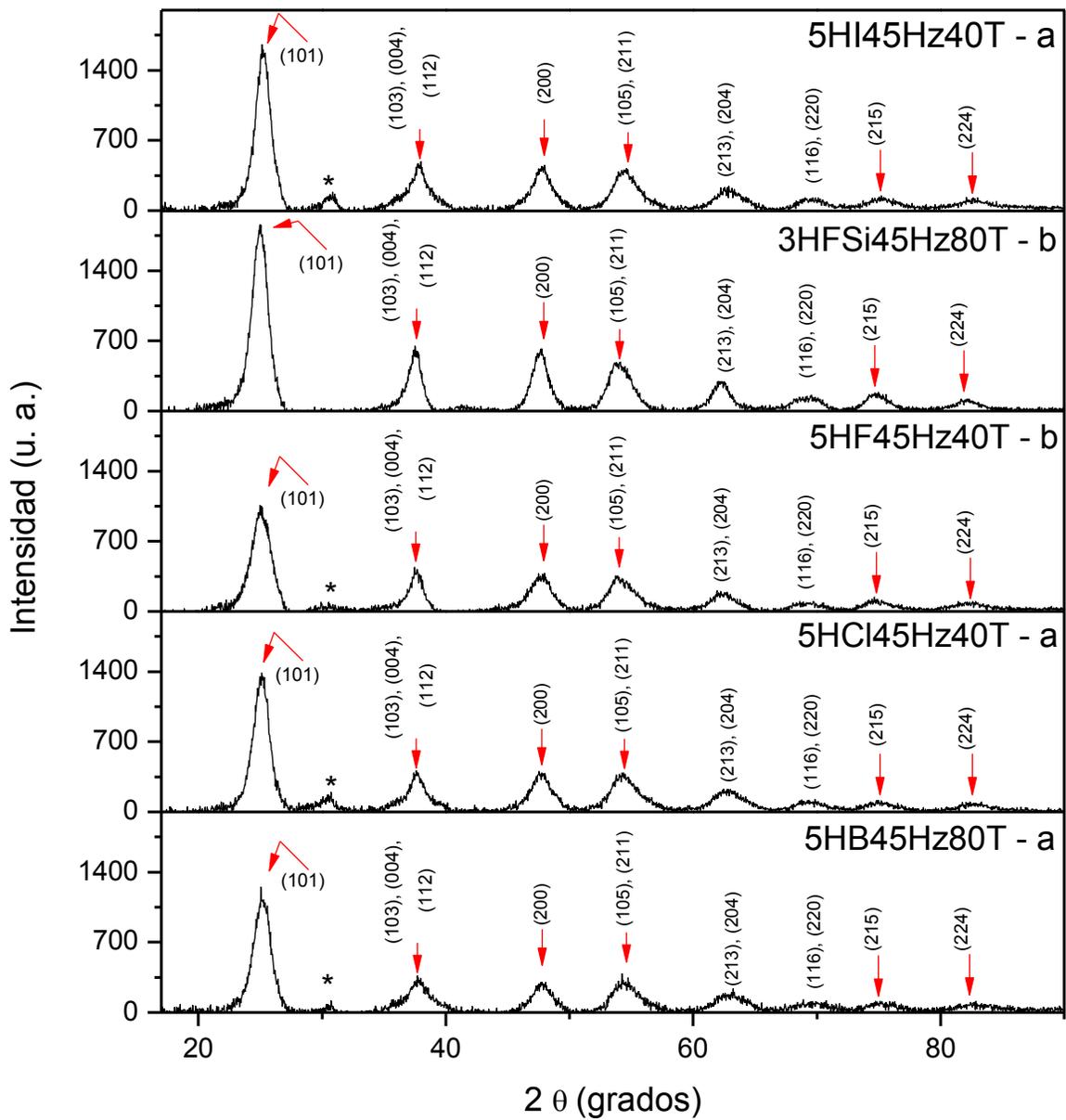


Figura 23. Difractogramas de los polvos de TiO₂ obtenidos por sonoquímica.

Cuadro 9. Valores de tamaño de cristal para las diferentes muestras.

Muestra	Tamaño promedio cristalino (nm)
5HF1M	6.34
3HFSi1M	5.36
5HB1M	5.55
5HI1M	-
5HCl1M	-
5HF45Hz40T - b	4.89
3HFSi45Hz80T - b	5.82
5HB45Hz80T - a	4.17
5HI45Hz40T - a	4.7
5HCl45Hz40T - a	4.81

Observamos que para la síntesis de TiO_2 por sol-gel, dos de las muestras analizadas presentan baja cristalinidad, exhibiendo ser amorfas, de la misma forma, estas dos muestras presentan baja intensidad en la caracterización Raman (Figura 24). Para que estas muestras presenten cristalinidad, deberían recibir un tratamiento térmico adecuado. Esto no sucede en ninguna de las muestras obtenidas por la ruta sonoquímica, por lo que se cree que hay una mejor formación cristalina del TiO_2 a través de esta síntesis.

4.7. Caracterización por espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras obtenidas por sol-gel y sonoquímica se muestran en la Figura 24 y 25 respectivamente. Se observa una señal Raman bien definida a $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ (E_g) y tres picos ensanchados a $\sim 404 \text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), $\sim 507 \text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}) y $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), respectivamente. Estos picos corresponden a la fase anatasa la cual ha sido reportada previamente en la literatura.

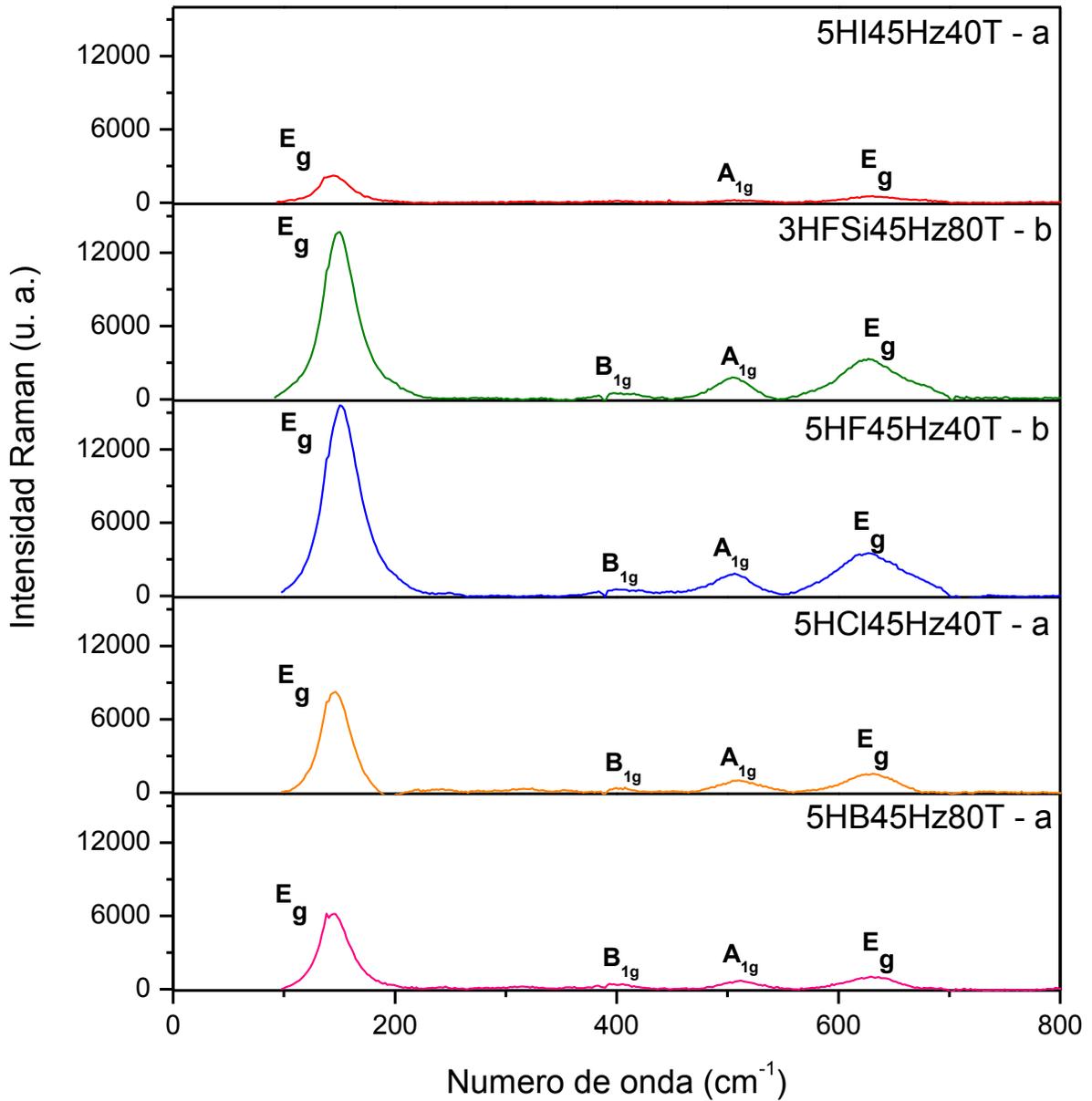


Figura 24. Espectros Raman de polvos de TiO₂ obtenidos por la ruta sol- gel.

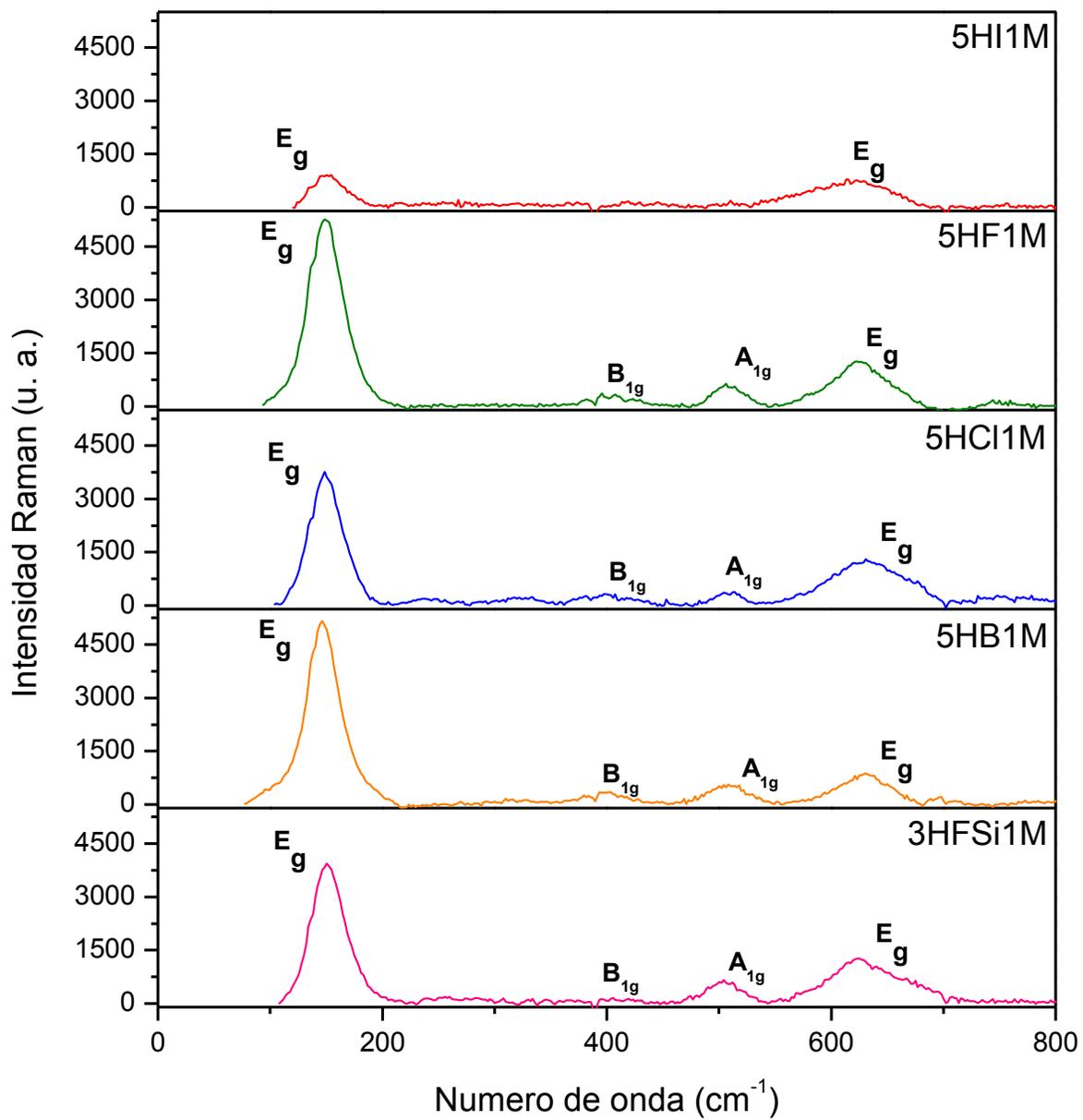


Figura 25. Espectros Raman de polvos de TiO₂ obtenidos por la ruta sonoquímica

El espectro Raman perteneciente a la muestra 5HI1M no muestra evidencia significativa de la formación de la fase rutilo, como lo muestra los resultados de difracción de rayos X. Se observa un primer pico en 147 cm^{-1} perteneciente a un modo E_g de la fase anatasa, y un segundo pico ensanchado en 618 cm^{-1} , el cual podría corresponder al modo E_g de la fase anatasa, aunque esté un poco desplazado a la izquierda comparado con la literatura (Aguilar y col., 2013).

Los picos Raman originados a partir de la vibración de los enlaces moleculares, es decir, los picos E_g y A_{1g} de los modos vibracionales, están relacionados a los diferentes planos cristalinos, y podemos corroborar la información obtenida a partir de la difracción de rayos X.

Los resultados a partir de los espectros Raman no muestran evidencia significativa de la presencia de la fase brookita. La espectroscopía Raman es una herramienta muy sensible para confirmar la existencia única de brookita en una muestra, ya que ésta es caracterizada por un espectro de vibración relativamente complejo en comparación con los otros polimorfos de TiO_2 .

4.8. Caracterización por microscopía electrónica de barrido

Las Figuras 26 a 35 muestran micrografías de los polvos. Las muestras obtenidas por sonoquímica muestran en general formas más rugosas, poco homogéneas y mayor tamaño de agregados respecto a las obtenidas por sol-gel. Estas últimas se observan de formas esféricas, con tamaños de agregados uniformes. Este fenómeno se aprecia más en la muestra 5HF1M que a su vez fue la que presentó mayor tamaño de cristal. En las imágenes de MEB se aprecia además la formación de cuellos entre las partículas esféricas que presencian contacto cercano con otras.

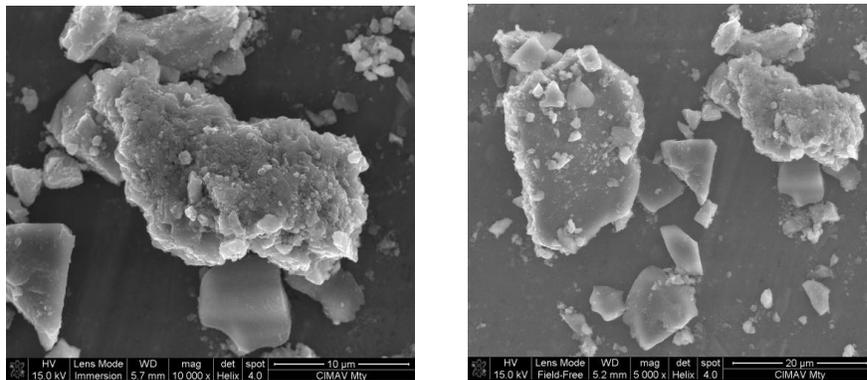


Figura 26. Imágenes MEB de la muestra 5HF45Hz40T–b. (a) Magnificación a 10000 x, (b) Magnificación a 5000 x.

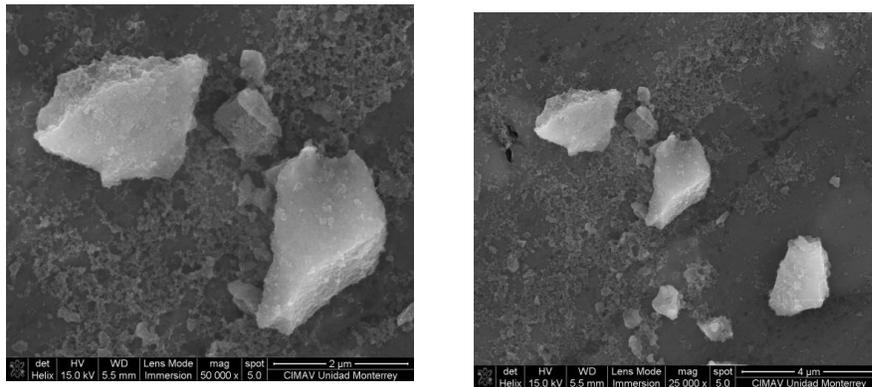


Figura 27. Imágenes MEB de la muestra 3HFSi45Hz80T–b. (a) Magnificación a 50000 x, (b) Magnificación a 25000 x.

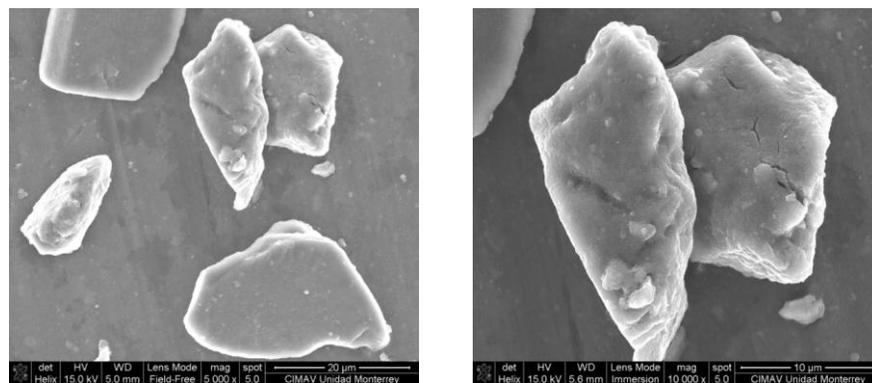


Figura 28. Imágenes MEB de la muestra 5HB45Hz80T–a. (a) Magnificación a 5000 x, (b) Magnificación a 10000 x.

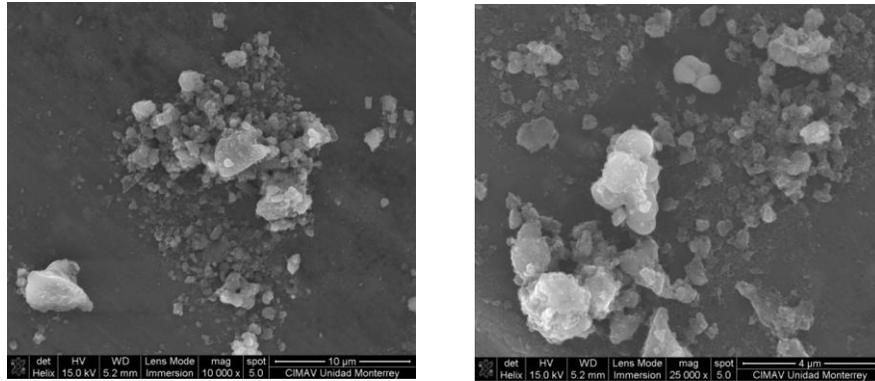


Figura 29. Imágenes MEB de la muestra 5HI45Hz40T–a. (a) Magnificación a 10000 x. (b) Magnificación a 25000 x.

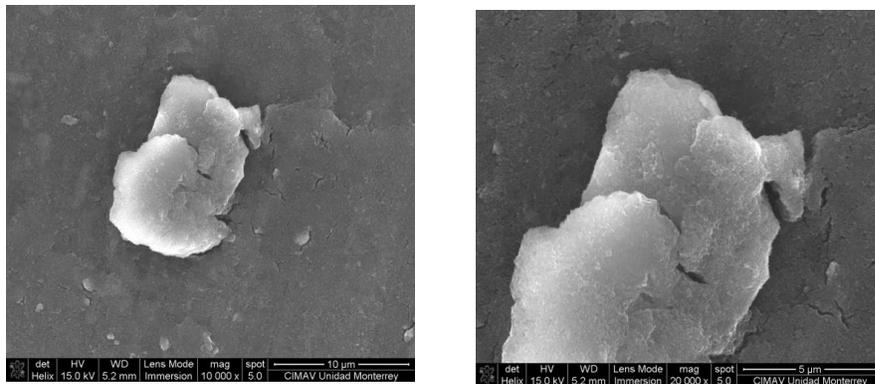


Figura 30. Imágenes MEB de la muestra 5HCl45Hz40T–a. (a) Magnificación a 10000 x. (b) Magnificación a 20000 x.

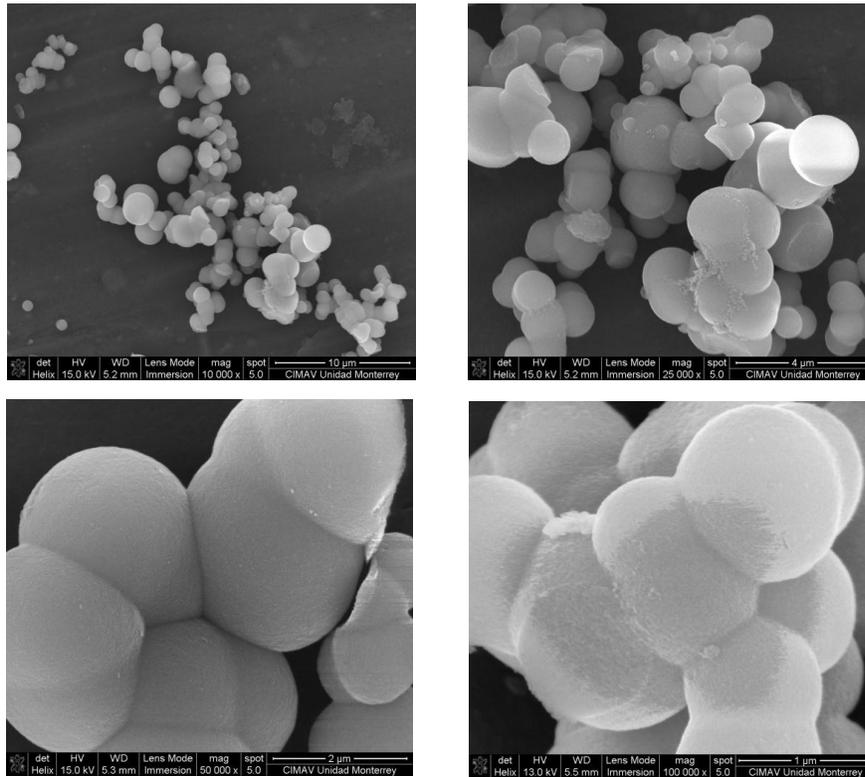


Figura 31. Imágenes MEB de la muestra 5HF1M. Magnificación a (a) 10000 x. (b) 25000 x, (c) 50000 x, (d) 100000 x.

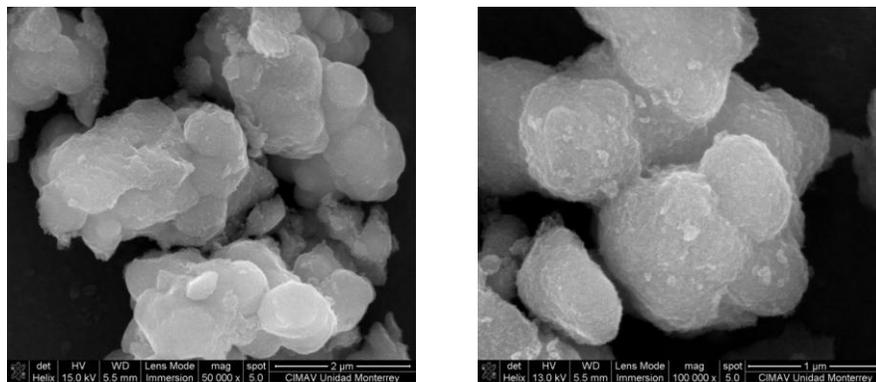


Figura 32. Imágenes MEB de la muestra 3HFSi1M. Magnificación a (a) 50000 x. (b) 100000 x.

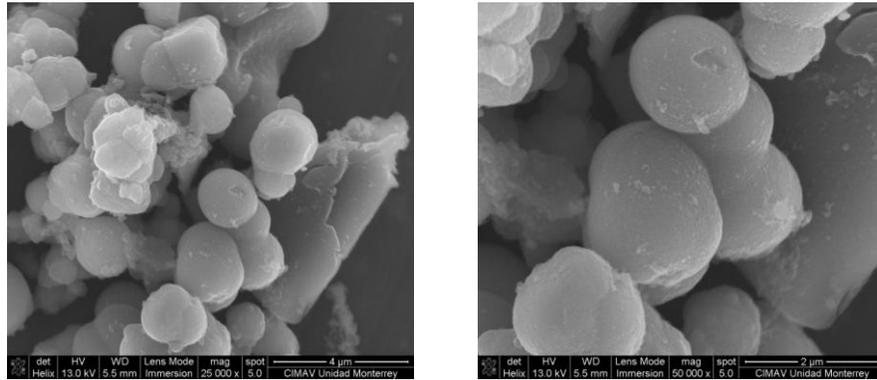


Figura 33. Imágenes MEB de la muestra 5HB1M. Magnificación a (a) 25000 x. (b) 50000 x.

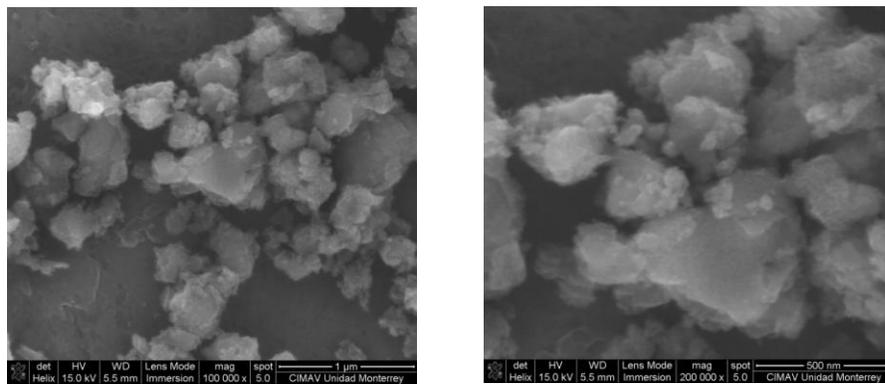


Figura 34. Imágenes MEB de la muestra 5HI1M. Magnificación a (a) 100000 x. (b) 200000 x.

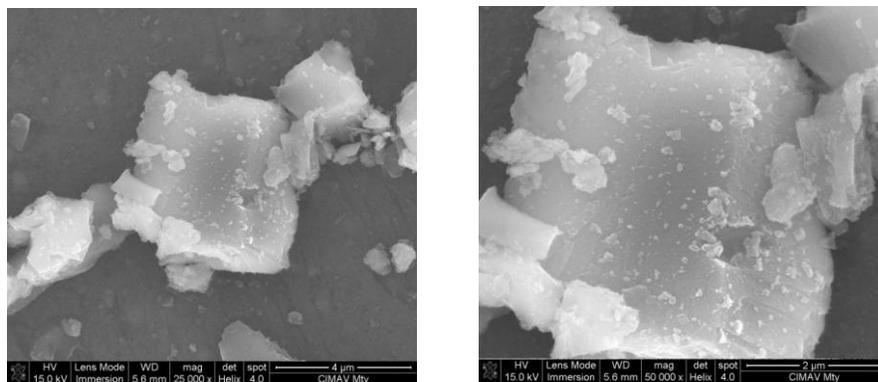


Figura 35. Imágenes MEB de la muestra 5HCl1M. Magnificación a (a) 25000 x. (b) 50000 x.

5. CONCLUSIONES

Los métodos de sol-gel y sonoquímica permitieron la síntesis de polvos de TiO_2 de orden nanométrico.

La técnica de difracción de rayos X permitió identificar las fases anatasa, rutilo y brookita presentes en los distintos polvos sintetizados.

El análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos X mediante la ecuación de Sherrer, dio evidencia del tamaño cristalino nanométrico de los polvos cerámicos de TiO_2 . Encontrando valores menores a 7 nm.

La prueba de degradación fotocatalítica es de vital importancia para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores, pues pone en evidencia la capacidad del material para degradar los contaminantes que estén presentes y su potencial uso a mayores escalas. Las muestras preparadas con $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ han demostrado un mayor desempeño en la degradación del AM que el resto de las muestras.

Los modos de vibración registrados en el análisis por espectroscopía Raman, complementan la evidencia de la formación de la fase anatasa.

El análisis por espectroscopía UV-Vis demostró que la energía de banda prohibida aumenta en la mayoría de estos materiales de 3.2 eV (valor teórico) a 3.66 eV en muestras que tienen el mayor contenido de ácido durante su síntesis.

6. REFERENCIAS

- Aguilar** J L, Pacheco J R, Mayén S A, Santos J. Bactericidal Activity of TiO₂ on cells of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. *Int J Photoener.* **2013**.
- Baozhu** T, Feng C, Jinlong Z, Masakazu A. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**. 303; 142-148.
- Barron** V, Torrent J, Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *J. Soil Sci.* **1986**. 37; 499-510.
- Brayner** R, Fiévet F, Coradin T. Nanomaterials: a danger or a promise? A chemical and biological perspective. *Estados Unidos: Springer*, **2013**: 153-182.
- Cassaignon** S, Koelsch M, Jolivet J P. Synthesis and Li-Ion Insertion Properties of Highly Crystalline Mesoporous Rutile TiO₂. *J Phys Chem Solids* 2007; 68:695–700.
- Chen** X. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chin J Catal* **2009**; 30: 839-851.
- Colussi** A J, Hoffmann M R. Vapor supersaturation in collapsing bubbles. Relevance to the mechanisms of sonochemistry and sonoluminescence. *J Phys Chem* **1999**; 103: 11336-11339.
- Di Paola** A, Bellardita M, Palmisano L, Brookite. The least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts* **2013**, 3: 36-73.
- Durupthy** O, Bill J, Aldinger F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Cryst Growth Des* **2007**; 7: 2696–2704.
- Fang** T, Yupeng Z, Jun Z, Chunxu P. Raman Spectroscopy: A new approach to measure the percentage of Anatase TiO₂ exposed (001) facets. *J Phys. Chem. C.* **2012**, 116: 7515-7519.
- Flynn** H G. Physics of acoustic cavitation in liquids. In *Physical acoustic*. Nueva York: W.P. Mason, **1964**; Vol. II, 157-180.
- Jeffrey** B C, Sherer G W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Estados Unidos: Academic press inc*, **1990**: 1-11.

Jin P, Kaneko K, Terai Asuka, Nabatova G, Beldad R. AB – initio calculations of the optical band gap of TiO₂ thin films. *International Journal of Nanoscience* **2004**, 3: 439-445.

Kandiel TA, Feldhoff A, Robben L, Dillert R, Bahnemann DW. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *Chem Mater* **2010**; 22: 2050–2060.

Kurikka V P, Shafi M, et al. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir* **2001**; 17: 5093-5097.

Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, Seery M K, Falaras P, Kontos A G, Dunlop P S M, Hamilton J W J, Byrne J A, O’Shea K, Entezari M H, Dionysiou D D, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B Environmental* **2012**; 125: 331-349.

Pottier A, Chaneac C, Tronc E, Mazerolles L, Jolivet JP. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *J Mater Chem* **2001**; 11: 1116–1121.

Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew Chem Int* **2011**; 50: 2904–2939.

Siguang C, et al. Sonochemical synthesis of crystalline nanoporous zinc oxide spheres and their application in dye-sensitized solar cells. *Israel Journal of Chemistry* **2001**; 41: 51-54.

Serpone N, Lawless D, Khairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?. *J Phys Chem* **1995**; 99: 16646-16654.

Sugimoto T, Zhou X, Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method. *J Colloid Interface Sci* **2003**; 259:53–61.

Suslick K S, Crum L A. In *Encyclopedia of Acoustics*. Nueva York: Wiley-Interscience **1997**, 271- 282.

Suslick K S, Fang M, Hyeon T, Cichowlas A A. Molecularly design nanostructure materials. *MRS Symp Proc* **1994**; 351: 443-448.

Suslick K S, Hammerton D A, Cline R E Jr. The sonochemical hot spot. *J Am Chem Soc* **1986**; 108: 5641-5642.

- Wang** C, Ying J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chem Mater* **1999**; 11: 3113-3120.
- Wang** Y, et al. Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* **2001**; 11: 521-526.
- Weiping** H, Xianghai T, Yanquin W, Yuri K, Aharon G, Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation. *Chem Commun.* **2000**, 1415-1416.
- Wu** B, Guo C, Zheng N, Xie Z, Stucky GD. Nonaqueous Production of Nanostructured Anatase with High-Energy Facets. *J Am Chem Soc* **2008**; 130: 17563–17567.
- Yang** HG, Sun CH, Qiao SZ, Zou J, Liu G, Smith SC, Cheng HM, Lu GQ. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **2008**; 453: 638–642.