

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES A BASE DE
DIÓXIDO DE TITANIO PURO Y DOPADO CON NIOBIO**

LAURA MAILETH REY HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES A BASE DE
DIÓXIDO DE TITANIO PURO Y DOPADO CON NIOBIO**

LAURA MAILETH REY HERNÁNDEZ

Trabajo de grado como requisito para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Directores:

PhD. GILLES HENRI GAUTHIER

Ingeniero Químico

PhD. KLAUS WILHELM HEINRICH KRAMBROCK

Físico

Codirectores:

PhD. EUDES LORENÇON

Químico

PhD. FREDERICO BRANDÃO

Físico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

Al término de otra etapa de mi vida, hago una retrospectiva de los logros alcanzados durante este camino que he recorrido de la mano de Dios, a quién quiero agradecer por bendecirme y darme sabiduría, por hacer realidad este proyecto, por brindarme regalos maravillosos como: mis padres Cenaida y Jose Antonio; y mi gran orgullo y motivación, mi hermana Mayra, que con su apoyo incondicional, su amor, su ejemplo de entrega y sacrificio lleno de humildad e infinita bondad, forjaron en mí el deseo de crecer y ser mejor cada día.

Agradecer a mis profesores de la Universidad Industrial de Santander que me acompañaron durante este camino con sus sabias enseñanzas y valiosas orientaciones las cuales ayudaron a formarme como persona y profesional. En especial al Pr.Gilles Gauthier por su confianza, acertada dirección, paciencia y dedicación en la realización de este proyecto.

Agradecer al Pr. Klaus Krambrock de la Universidad Federal de Minas Gerais por permitirme vivir una excelente experiencia que complemento mi formación académica y me permitió llevar a cabo este proyecto, de igual forma a mis codirectores, compañeros e inclusive amigos Frederico y Eudes por la oportunidad que me brindaron al hacer parte de su grupo de trabajo e infundirme el deseo de hacer la ciencia.

A mis compañeros de laboratorio de EPR y NANOMATERIALES de la UFMG, a todos aquellos que me brindaron su amistad y aportaron un granito de arena durante mi estadía en la Federal. A mis compañeros y amigos de la UIS, familiares, primas y viejos amigos que me han acompañado y motivado, que han formado parte de mi vida, agradezco su amistad y consejos en todos los momentos difíciles.

Y por último pero no menos importante quiero dar las gracias en especial a Ego por todo lo que me ha brindado, por su apoyo incondicional y por todo su amor.....

“Para todos ellos que están en mi corazón muchas gracias e infinitas bendiciones”

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	17
1.1. SÍNTESIS DE LAS NANO-ESTRUCTURAS DE TiO ₂	17
1.1.1. Preparación de nano-partículas de TiO ₂ dopadas con Nb.....	17
1.1.2. Preparación de nanotubos de TiO ₂ dopados con Nb.....	17
1.1.3. Modificación de nanotubos de TiO ₂ dopados con Nb.	18
1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANO-ESTRUCTURAS DE TiO ₂ PURAS Y DOPADAS CON Nb	18
1.3. INTERACCIÓN DE LAS NANO-ESTRUCTURAS SINTETIZADAS CON LA SOLUCIÓN ACUOSA DE H ₂ O ₂	19
1.4. EVALUACIÓN (FOTO-)CATALÍTICA DE LAS NANO-ESTRUCTURAS MEDIANTE OXIDACIÓN DE RODAMINA B.....	19
2. RESULTADOS.....	21
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS	21
2.1.1. Síntesis y caracterización de las nano-partículas de TiO ₂ puras y dopadas con Nb.....	21
2.1.2. Síntesis y caracterización de los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb.	22
2.2. PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂ PUROS Y DOPADOS CON Nb.....	30
2.2.1. Caracterización de las especies reactivas de oxígeno producidas por los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb	30
2.2.2. Pruebas catalíticas mediante oxidación de rodamina B.....	36
3. CONCLUSIONES	40
4. RECOMENDACIONES.....	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Espectros Raman de los precursores nano-TiO ₂ dopados con Nb.....	21
Figura 2 Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de los nanotubos de titanato dopados con a) 5%Nb y b) 10%Nb.	22
Figura 3 Espectros de Rayos X en dispersión de energía (EDXS) de los titanatos producidos por vía hidrotermal.....	24
Figura 4 a) Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) y b) Espectros Raman de los nanotubos de titanato puros y dopados con Nb.	25
Figura 5 Espectros de % reflectancia difusa (UV-Vis.) y energía de la banda prohibida para los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb.....	28
Figura 6 Espectros de EPR medidos a 20 K en ausencia y en presencia de luz UV ($\lambda=375\text{nm}$).....	31
Figura 7 Espectros EPR medidos a 5 K de los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb, luego de ser tratados con H ₂ O ₂	33
Figura 8 Espectros Raman de los nanotubos de titanato puro y dopados con Nb, sometidos a un tratamiento químico con H ₂ O ₂	35
Figura 9 Cinética de degradación de la RdB en presencia de los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb y con H ₂ O ₂ como agente oxidante.	37
Figura 10 Foto-degradación (luz UVc) de la RdB por los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb.	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A (a) Hidrodesulfuración catalítica de dibenzotiofeno; (b) Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en la hidrodesulfuración.	50
ANEXO B Oxidación catalítica y extracción de moléculas que contienen azufre presentes en el petróleo: (a) antes, (b) durante y (c) después de la oxidación con un solvente extractor polar.....	51
ANEXO C Línea de tiempo que describe el desarrollo de las estructuras nano-tubulares a base de TiO ₂	52
ANEXO D (I) Perspectiva tridimensional de la estructura cristalina de la fase anatasa del TiO ₂ ; (II) Perspectiva en tridimensional de: (a) la celda unitaria, (b) los átomos de la celda primitiva y (c) un octaedro que forma el Ti y O en la fase anatasa.	53
ANEXO E Datos cristalográficos de un cristal de TiO ₂ en la fase anatasa.	55
ANEXO F Morfologías típicas de las nano-estructuras alargadas de titanatos: (a) hojas, (b) esferoides, (c) fibras de sección rectangular, (d) nanotubos de paredes múltiples y (e) barras de sección circular.	56
ANEXO G Comparación de los métodos actuales para la fabricación de los nanotubos de TiO ₂ (TiNT's).	57
ANEXO H Nanotubos de titanatos: Proyección en el plano formado por las direcciones cristalográficas [100] y [001] de la estructura cristalina de un trititanato A ₂ Ti _n O _{n+1} , n=3.	58
ANEXO I Secuencia de apilamiento AAA y ABA para los titanatos con forma estructural Na ₂ Ti ₃ O ₇ y H ₂ Ti ₃ O ₇ , a lo largo de la dirección cristalográfica [0 1 0]. ...	59
ANEXO J Esquema representativo de la síntesis de los nanotubos de TiO ₂ dopados con niobio y sus principales ventajas.	60
ANEXO K Sistema de Autoclave: reactor usado para la síntesis hidrotermal de los nanotubos de TiO ₂ puro y dopados.....	61

ANEXO L Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de los nanotubos de TiO ₂ puros y dopadas con niobio.	62
ANEXO M Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por Scanning Electron Microscopy) del nanotubo de titanato puro (a,c), y del nanotubo dopado con 1%Nb (b, d).	67
ANEXO N Patrones de DRX: (a) del nanotubo de titanato puro producido por ruta hidrotermal seguido de intercambio de iónico; (b) de nanotubos de TiO ₂ con reflexiones (barras) del ácido trititanico (H ₂ Ti ₃ O ₇) (inset en la esquina superior derecha).....	68
ANEXO O Información cristalográfica de H ₂ Ti ₃ O ₇ otorgado al nanotubo puro (TiNT: 0%Nb).	69
ANEXO P Valores de energía de banda prohibida de los nanotubos de TiO ₂ puros y dopados con Nb, extraídos de la Figura 5.....	70
ANEXO Q Porcentajes de degradación de RdB de las experiencias (foto-) catalíticas realizadas, extraídos de las Figuras 9 y 10.....	71

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES A BASE DE DIÓXIDO DE TITANIO PURO Y DOPADO CON NIOBIO.*

AUTOR: LAURA MAILETH REY HERNÁNDEZ.**

PALABRAS CLAVES: DIÓXIDO DE TITANIO; NANOTUBOS; DOPAJE CON NIOBIO; ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA; CATÁLISIS HETEROGÉNEA; DESULFURACIÓN OXIDATIVA.

DESCRIPCIÓN

Nanotubos de TiO_2 dopados con distintos porcentajes atómicos de niobio fueron sintetizados, caracterizados y aplicados. Estos materiales se prepararon combinando el proceso sol-gel con tratamiento hidrotérmico alcalino, produciendo un total de 3 catalizadores dopados (1, 5, 10 %Nb) y uno de referencia (0%Nb). Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos-X y Espectroscopia Raman fueron empleadas como técnicas de caracterización, además de obtener la respuesta espectral de los materiales mediante reflectancia difusa en el rango UV-Visible. Su actividad catalítica fue comprobada para posibles aplicaciones en procesos de desulfuración oxidativa (ODS), mediante reacciones de oxidación del colorante Rodamina B en presencia de H_2O_2 , al igual que su desempeño foto-catalítico. La influencia del dopaje y las posibles especies reactivas de oxígeno producidas durante la interacción de los catalizadores con H_2O_2 o radiación UV fueron analizadas por Resonancia Paramagnética Electrónica. En el desarrollo de este trabajo se logró comprobar lo afirmado en la literatura [1], que nanotubos de TiO_2 , aún en su forma pura, presentan buena actividad catalítica en reacciones de oxidación de diversos substratos orgánicos en presencia de H_2O_2 , produciendo radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) en alta concentración, unidos a los sitios Ti^{4+} de la superficie. Por otro lado, la interacción con radiación UV está limitada por la alta tasa de recombinación del par electrón-hueco, debida a la baja cristalinidad de los materiales puros y dopados. Sin embargo, la respuesta espectral y la producción de especies reactivas de oxígeno ($\text{O}^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) y de titanio intersticial Ti^{3+} sobre los nanotubos pueden ser maximizadas por la substitución isomórfica de titanio por niobio (Nb^{5+}).

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: PhD. Gilles Henri Gauthier; PhD. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock. Codirectores: PhD. Eudes Lorençon; PhD. Frederico Brandão.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CATALYSTS BASED ON PURE AND NIOBIUM-DOPED TITANIUM DIOXIDE.*

AUTHOR: LAURA MAILETH REY HERNÁNDEZ**

KEYWORDS: TITANIUM DIOXIDE; NANOTUBES; NIOBIUM DOPING; PHOTOCATALYTIC ACTIVITY; HETEROGENEOUS CATALYSTS; OXIDATIVE DESULPHURIZATION.

DESCRIPTION

TiO₂ nanotubes doped with several atomic percents of Niobium were synthesized, characterized and applied. These materials were prepared using the Sol-Gel process with alkaline hydrothermal treatment, producing a total of 3 doped catalysts (1, 5, 10 % Nb) and one non-doped reference (0% Nb). Scanning Electron Microscopy (SEM), X ray diffraction and Raman spectroscopy were applied as characterization techniques, and its spectral answer was determined by diffuse reflectance in the UV-visible range. The catalytic activity for possible applications in the oxidative desulfurization process (ODS) was studied through oxidation reaction of the Rhodamina B dye in presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) as well as its photo-catalytic performance. The influence of doping and possible reactive species of oxygen produced during the catalytic interactions with H₂O₂ or UV radiation were analyzed by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). In this work, we could confirm the results of literature [1], *i.e.* titanium dioxide nanotubes, even in its pure form, present good catalytic activity for several organic substrates oxidation reactions in hydrogen peroxide presence, producing high concentration of superoxide radicals (O₂⁻) linked to Ti⁴⁺ surface sites. On the other hand, the interaction with UV radiation is limited by the high rate of the electron-hole recombination due to the low material crystallinity. However, the spectral response as well as the production of oxygen (O⁻, O₂⁻) and interstitial titanium (Ti³⁺) reactive species on the nanotubes could be maximized by the isomorphous substitution of titanium by niobium (Nb⁵⁺).

* Graduation Project.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Directors: PhD. Gilles Henri Gauthier; PhD. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock. Co-directors: PhD. Lorençon Eudes; PhD. Frederico Brandão.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la prevención y el control de la contaminación han tomado un papel relevante en cuanto a la preservación del medio ambiente y la vida humana. El petróleo es una de las principales fuentes de energía utilizadas en el mundo. Sin embargo, las refinerías son las industrias que más contribuyen a la destrucción de los ecosistemas, por ser grandes generadoras de contaminación, ya que es bien conocido el alto contenido de azufre en el petróleo y sus derivados.

Es por esta razón que, desde hace treinta años, uno de los parámetros destinados a controlar en la calidad de los combustibles es el azufre, ya que al reaccionar en el motor generan productos de combustión, causantes de la formación de gases tóxicos como óxidos de azufre (SO_x) expulsados al ambiente, contribuyendo principalmente a la formación de lluvias ácidas. Además, disminuye significativamente la actividad y vida útil de los catalizadores de metales nobles, principalmente los de platino y paladio, utilizados por las industrias de refinamiento en los procesos de craqueo catalítico e isomerización de elevado costo, sumando la corrosión en los ductos y en las unidades de destilación atmosférica [2].

Ahora bien, la reducción de la cantidad de azufre en combustibles pesados se lleva a cabo mediante el proceso de hidrodesulfuración (HDS), en donde se generan reacciones de hidrogenólisis de los compuestos sulfurados al romperse el enlace C-S para producir H₂S e hidrocarburos libres de azufre. A su vez, también se producen reacciones secundarias, como la hidrogenación y el fraccionamiento; sin embargo, esta tecnología implica costosas inversiones en instalaciones, utiliza catalizadores de CoMo soportados en óxidos de alúmina de alta área específica que operan bajo exigentes condiciones (encima de T=350°C y P=100 atm) [3, 4]. Además, son poco eficaces en la eliminación de compuestos sulfuros-aromáticos

pesados, como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, los cuales representan una gran fracción del azufre en el petróleo [4, 5] (ANEXO A).

Una alternativa prometedora es la desulfuración oxidativa (ODS) destacada por su eficiencia y bajo costo, cuando se efectúa a temperatura y presión ambientes [6, 7]. Usa peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como reactivo y catalizadores como ácido acético, ácido fórmico o heteropoliácidos (ácidos homogéneos) [7, 8]. El H_2O_2 es ampliamente utilizado en procesos de oxidación, por su bajo costo, compatibilidad ambiental y disponibilidad comercial [9].

En este proceso, H_2O_2 reacciona con el catalizador para generar radicales hidroxilo ($OH\cdot$), un agente fuertemente oxidante, que reacciona con los compuestos órgano sulfurados para producir sulfóxidos y/o sulfonas, que al ser más polares que las especies no oxidadas pueden extraerse con un solvente orgánico polar por adsorción, destilación o pasándolos a través de una columna iónica [10] (ANEXO B). Aun así, estos catalizadores homogéneos son difíciles de separar de los productos de la reacción limitando su capacidad de reutilización. Como resultado, la producción de nuevos catalizadores heterogéneos para la activación de H_2O_2 ha recibido gran atención, siendo éste el mayor desafío para la viabilidad de los procesos ODS [11, 12].

Las industrias de combustibles y productos químicos en su mayoría usan catalizadores a base de metales de transición como hierro, níquel, platino,...o compuestos con este tipo de elementos, en especial en forma de óxidos. Su amplio uso se debe a dos características importantes que poseen estos elementos: 1) el número de coordinación variable y 2) la multiplicidad de los estados de oxidación. Paralelamente, también están siendo comercializados semiconductores como foto-catalizadores para ser usados en procesos de fotocátalisis heterogénea (FH), efectivos para el tratamiento de varios compuestos orgánicos persistentes en medio acuoso. Donde la eficiencia de dicho proceso

fotocatalítico depende de dos factores: (1) la absorción del semiconductor en la región visible y (2) el tiempo para que las cargas excitadas se muevan hasta la superficie para iniciar las reacciones [13].

La variación en la selectividad y la actividad otorgada por el uso de catalizadores se logra mediante el control de parámetros geométricos y electrónicos de la estructura del mismo, y como es bien sabido una reacción catalítica heterogénea ocurre en la interface entre el fluido y el sólido, lo que hace esencial tener una gran área superficial para lograr una velocidad de reacción significativa. En muchos casos esa velocidad está dada por la estructura interna porosa del sólido. Por tanto, cuanto mayor área activa disponible, mayor eficiencia del proceso. Lo que motiva el presente trabajo a producir materiales a escala nanométrica.

Cabe resaltar, que gran parte del actual interés en materiales nano-estructurados y el descubrimiento de sus potenciales aplicaciones iniciaron a partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) por Lijima en 1991 [14] (ANEXO C). Dadas sus excelentes propiedades, muchas investigaciones han conducido al desarrollo de nano-estructuras unidimensionales (1D) de óxidos de metales de transición, por presentar excepcionales propiedades físico-químicas, ópticas y electrónicas [15].

El óxido de titanio TiO_2 existe en varias formas estructurales, en particular anatasa (ANEXO D, E) y rutilo, siendo actualmente la anatasa la más estudiada en el área de la fotocatalisis. Además posee atractivas propiedades eléctricas y ópticas que permiten su uso en celdas solares, dispositivos electrónicos, sensores y aplicaciones biológicas [16]. Dichas propiedades son dominadas por los defectos intrínsecos relacionados a la no-estequiometría (TiO_{2-x}) del material, como lo son las vacancias de oxígeno y los iones titanio intersticiales quienes le confieren propiedades semiconductoras de tipo-n.

Con el objetivo de extender las aplicaciones de TiO_2 , además de nano-cristales esféricos y nano-partículas, nuevas formas de otras dimensionalidades han sido sintetizadas para este material, tales como nano-hojas (2D), nano-cintas, nano-fibras y nanotubos (1D) (ANEXO F). En general, la preparación de materiales nano-tubulares de dióxido de titanio (IV) se puede abordar de 3 maneras: por método templado, oxidación anódica y métodos químicos húmedos [17] (ANEXO G); entre estos métodos se destaca el tratamiento hidrotermal alcalino, propuesto por Kasuga [16, 18], debido a su bajo costo y su simplicidad, además de presentar la posibilidad de producción a larga escala.

El creciente interés en los nanotubos de titanato o también conocidos como titanatos (o por sus siglas TiNT's) (ANEXO H), se debe a sus múltiples y únicas propiedades que presentan indudables ventajas ante otros materiales, ya que poseen gran área superficial específica del orden de centenas de metros cuadrados por gramo con textura esencialmente meso-porosa lo que facilita el transporte de los reactivos a los sitios activos durante la reacción catalítica [19, 20]. Por otro lado, su alta y fácil capacidad de cambio iónico con cationes de distintos metales (ANEXO I) es explorada ya que permite alcanzar una alta carga de catalizador activo con una distribución uniforme y elevada dispersión [21, 22]. Desafortunadamente, su mayor desventaja es que posee una ancha banda prohibida, que no permite una absorción eficiente de luz visible inhibiendo la utilización de la energía solar en procesos foto-catalíticos, ya que solo cerca del 4 - 5% de la luz solar puede foto-activar este óxido metálico para formar pares electrón-hueco que finalmente puedan ser usados para promover reacciones de óxido-reducción [23].

Algunas formas efectivas, desarrolladas en los últimos años para dar solución a este problema y aumentar la eficiencia foto-catalítica [24], consisten en la incorporación de: (1) moléculas colorantes en la superficie del óxido capaces de absorber la luz visible y a través de su estado excitado transferir cargas o energía

para el óxido ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$); (2) defectos intrínsecos producidos a través de tratamientos térmicos que pueden aumentar la respuesta espectral y/o actuar como centros activos superficiales para la transferencia de cargas [25]; y (3) dopantes extrínsecos con metales de transición, que pueden funcionar como centros de captura de cargas (en inglés *spin trap*) o favorecer la absorción de fotones en el rango visible [26, 27]. Pese a esfuerzos, como los trabajos de Grätzel y los estudios de Honda, no se han conseguido los resultados anhelados.

Sin embargo, en los últimos años se encontró que la actividad (foto-)catalítica de los titanatos puede ser maximizada por el dopaje con niobio obteniendo titanatos de la forma $Na_2Ti_{3-x}Nb_xO_7$ (ANEXO J). Durante las últimas décadas, éste elemento se ha reportado en diversas investigaciones correspondiente a la síntesis de nanomateriales más eficientes y económicos, resaltando que el incremento en el desempeño de dichos materiales ocurre gracias a las características especiales dadas por el niobio, como lo son: (1) una alta acidez [28, 29], lo que propicia la generación de nuevos sitios redox para la formación de radicales libres por la fuerte interacción con H_2O_2 y (2) una elevada foto-sensibilidad. Es por esta razón que los (foto-)catalizadores a base de Nb son eficaces en procesos de control de contaminación, oxidación selectiva, hidrogenación y deshidrogenación,... [29, 30].

Dados los anteriores argumentos, el presente trabajo se direccionó en la producción de nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb como materiales nanocompuestos funcionales con alta área específica, con elevado potencial catalítico y con rendimiento (foto-)químico mejor al de los materiales que le dieron origen, lo que permitiría dar solución al límite de energía de brecha de los nanotubos de TiO_2 puros, además de expandir sus aplicaciones tecnológicas y ambientales, particularmente en los procesos ODS.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1. SÍNTESIS DE LAS NANO-ESTRUCTURAS DE TiO₂

1.1.1. Preparación de nano-partículas de TiO₂ dopadas con Nb. Se sintetizaron nano-partículas de TiO₂ anatasa dopadas con Nb como material inicial, mediante método sol-gel o co-precipitación de Ti(OiPr)₄ (97% Sigma-Aldrich) y NbCl₅ (99,9% Sigma-Aldrich) en C₃H₈O (P.A. Synth) como solvente en presencia de NH₄OH. El siguiente procedimiento fue reportado anteriormente [31].

Inicialmente, se preparó una solución de Ti(OiPr)₄ 0,5 M en C₃H₈O en un vaso de precipitado con agitación; en seguida se adicionó NbCl₅ a la solución en una concentración adecuada para obtener porcentajes atómicos de Nb al 1, 5 y 10%, hasta obtener un volumen final de cada solución de 50 mL. Para lograr la precipitación de los óxidos, se adicionó gota a gota una solución ligeramente básica ($\text{pH} \cong 8$) de NH₄OH, continuando con agitación y a temperatura ambiente. Después de dos horas de agitación, el gel obtenido fue colocado en estufa a 120°C para secar por un día. Con el objetivo de estudiar el efecto del dopaje durante la síntesis, se preparó una muestra de referencia de la misma manera pero con 0 %Nb. Finalmente, las 4 muestras sólidas fueron sometidas a tratamiento térmico, en mufla a 500°C en aire por 5 horas.

1.1.2. Preparación de nanotubos de TiO₂ dopados con Nb. Las muestras de anatasa dopadas con Nb como material precursor, en forma de polvo nano-particulado, fueron posteriormente sometidas a un tratamiento hidrotermal alcalino con el objetivo de producir nano-estructuras cilíndricas huecas de TiO₂ dopadas con Nb o nanotubos de titanato de composición H₂Ti_{3-x}Nb_xO₇.

Para tal propósito, se adicionaron 500 mg de material precursor en 100 mL de solución alcalina de NaOH 10M en un vaso de teflón contenido en el interior de un

reactor tubular de acero inoxidable de paredes gruesas, es decir un sistema de Autoclave (ANEXO K). Dicha solución fue dispersada con ultrasonido durante 10 min para garantizar homogeneidad. Finalmente el reactor fue sellado herméticamente y colocado en estufa a temperatura controlada de 120 °C por 24 horas.

1.1.3. Modificación de nanotubos de TiO₂ dopados con Nb. Al cumplir el tiempo de reacción (24 horas), los productos resultantes fueron sometidos a un tratamiento de post-síntesis. Con el objetivo de realizar el intercambio iónico, las muestras finales fueron lavadas con una solución acuosa de HCl 0,1 M hasta alcanzar un pH≈2, esto para que los iones Na⁺ fuesen remplazados por H⁺ adecuadamente y posteriormente fueron lavadas con agua destilada hasta alcanzar un pH≈7. Todos los materiales finales fueron aislados vía centrifugación y secados en estufa a 60°C por 1 día [32].

1.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANO-ESTRUCTURAS DE TiO₂ PURAS Y DOPADAS CON Nb

Los materiales preparados se caracterizaron a través de distintas técnicas, como: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por Scanning Electron Microscopy), Espectroscopia de Rayos X en Dispersión de Energía (EDXS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR); adicionalmente, se determinó la energía de la banda prohibida a través de la técnica de Refletancia Difusa en la región del UV-Visible (ANEXO L).

1.3. INTERACCIÓN DE LAS NANO-ESTRUCTURAS SINTETIZADAS CON LA SOLUCIÓN ACUOSA DE H₂O₂

La caracterización de los defectos intrínsecos y de los dopajes se realizó a través de las técnicas de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Espectroscopia Raman; se hizo un análisis de la estructura y del comportamiento catalítico de las especies reactivas de oxígeno producidas por la interacción de los materiales dopados con Nb con peróxido de hidrógeno, un agente fuertemente oxidante.

Por un lado, para las medidas de EPR, 30 mg de catalizador se colocaron en 25 mL de solución acuosa de H₂O₂ (0,1 M) en un vaso precipitado, se dejaron reaccionar 10 min y posteriormente el producto fue separado por filtración y secado en estufa por 2 horas a 60°C. Por otro lado, para las medidas de Raman, a 10 mg de material producido se le adicionaron 0,2 mL de H₂O₂ (aq). La mezcla se preparó en una placa de Petri y se dejó 30 min a presión y temperatura ambiente antes de pasar 60 min más en una estufa a 60°C, obteniendo un material libre de agua.

1.4. EVALUACIÓN (FOTO-)CATALÍTICA DE LAS NANO-ESTRUCTURAS MEDIANTE OXIDACIÓN DE RODAMINA B

La actividad catalítica de los diferentes nanotubos de TiO₂ dopados con Nb fue comprobada mediante la oxidación del colorante Rodamina B (RhB) en solución acuosa, al poner en contacto los catalizadores con peróxido de hidrógeno o bajo irradiación de luz UV. Para esto, se realizaron medidas de la solución obtenida, tomando muestras de 3 mL con una micropipeta y midiendo la concentración residual de RhB con un Espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 554 nm, lo que corresponde al máximo de absorción de este compuesto.

Durante la experiencia se usó un vaso de precipitado de vidrio como reactor, en el cual 25 mg de muestra fueron dispersados en 50 mL de solución de RhB de concentración 10 mg L^{-1} . La mezcla fue dejada en agitación a 100 rpm, a presión y temperatura ambiente, por 90 min, con el objetivo de alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción. Luego de alcanzarse dicho equilibrio, se procedió a realizar la segunda etapa de la experiencia, caracterizada por la oxidación de la molécula RhB por dos medios: el primero consistía en adicionar a la mezcla 0,5 mL de H_2O_2 a 10 M y el segundo en irradiar la mezcla con una lámpara UV de baja presión, con un rango de radiación de 283 a 200 nm y se usó todo el espectro. En ambos casos, se dejó actuar hasta alcanzar un tiempo total de degradación de 180 min, bajo agitación.

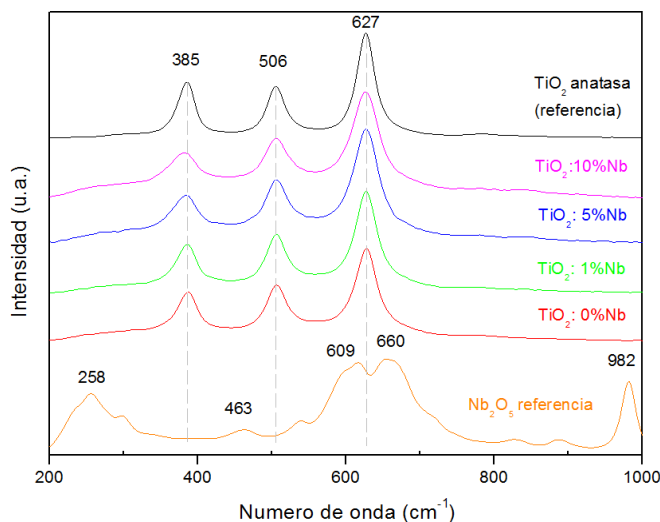
Por último, para comprobar la eficiencia de los materiales producidos, siguiendo el mismo protocolo experimental, se realizaron las experiencias (foto-)catalíticas en ausencia de catalizador, con el catalizador de referencia (0 %Nb) y con TiO_2 (P25 Degussa, Kemira). Los resultados fueron comparados. Esto permitió evaluar su posible uso como catalizadores en procesos de desulfuración oxidativa (ODS).

2. RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

2.1.1. Síntesis y caracterización de las nano-partículas de TiO₂ puras y dopadas con Nb. Se realizaron medidas por Espectroscopia Raman de las nano-partículas de TiO₂ puras y dopadas con distintos porcentajes atómicos de niobio, Nb 1, 5 y 10 (%at), preparadas por método sol-gel, además del óxido de niobio y de titanio anatasa comercial como muestras de referencia (Figura 1). El objetivo era verificar que durante el proceso de gelificación y su posterior calcinación, se alcanzaba una alta tasa de conversión de los reactivos a los precursores de nanotubos de titanato.

Figura 1 Espectros Raman de los precursores nano-TiO₂ dopados con Nb.

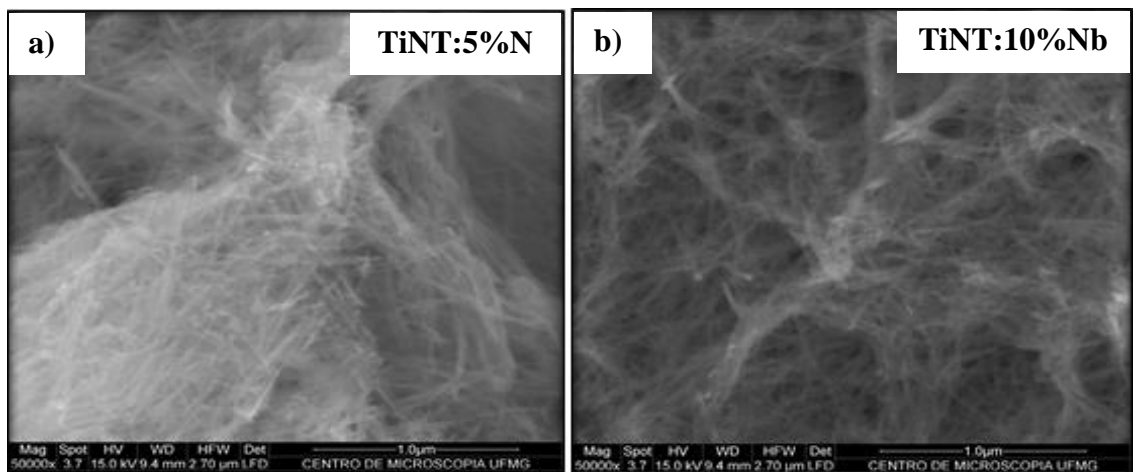


Los espectros presentados en la Figura 1 indican que independientemente del porcentaje de dopaje, los espectros son muy similares al espectro de referencia nano-TiO₂ anatasa comercial; por tanto, todos los espectros indican que las muestras preparadas consisten de una única fase y dicha fase puede ser atribuida

a la fase cristalina tetragonal del TiO_2 anatasa [32, 33]. Además es posible afirmar que al no encontrarse la fase del Nb_2O_5 en los materiales preparados, ocurrió completa sustitución de los átomos de niobio en la red de TiO_2 anatasa. Tal afirmación es de vital importancia para el posterior uso de estos precursores en la producción de nanotubos homogéneamente dopados, ya que permite garantizar una concentración fija de las especies Ti y Nb solubles durante los procesos de disolución - recristalización de las unidades primarias (TiO_6) de la fase anatasa.

2.1.2. Síntesis y caracterización de los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb. El estudio de la estructura de los nanotubos de titanato dopados usando la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por Scanning Electron Microscopy), es presentado en la Figura 2. De acuerdo a estas imágenes, se puede concluir que todos los materiales dopados con distintos porcentajes atómicos de niobio, obtenidos por tratamiento hidrotérmal con posterior intercambio iónico, muestran una morfología homogéneamente formada por filamentos, típica de materiales tubulares o fibrosos, lo cual concuerda con resultados previamente encontrados en la literatura [31].

Figura 2 Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de los nanotubos de titanato dopados con a) 5%Nb y b) 10%Nb.



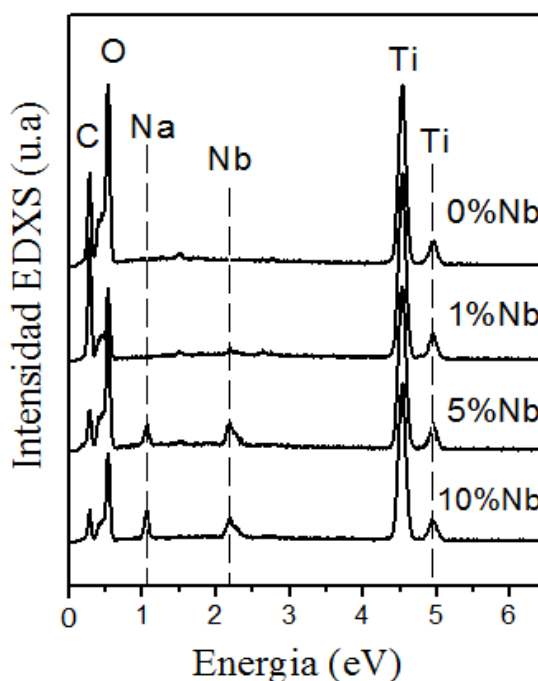
Además, no se observa la morfología de nano-partícula del precursor TiO_2 ni de Nb_2O_5 , hecho que implica alta eficiencia de la reacción hidrotérmal, dadas las óptimas condiciones alcanzadas durante la síntesis. Ya que todos los materiales producidos presentan similar morfología, solo se incluyen en la Figura 2 las imágenes SEM de las muestras con 5 y 10 %Nb. Las imágenes del nanotubo puro (0%Nb) y del nanotubo dopado con 1% se encuentran en el ANEXO M.

Para el caso de los nanotubos de titanato puros (0 %Nb), aunque se han reportado distintas propuestas sobre el mecanismo de formación de los nanotubos producidos por ruta hidrotérmal, el presente estudio sigue lo propuesto por algunos autores como Nicolic y Bavykin [31, 34], donde la transformación de nano-partículas de TiO_2 en nano-hojas formadas por los octaedros TiO_6 , ocurre debido a la atracción del hidróxido de sodio durante la reacción hidrotérmal, de manera que a medida que transcurre la reacción estas nano-hojas (capas) van creciendo juntas con tendencia a curvarse en sus bordes, hasta enrollarse y originar una morfología nano-tubular. Así mismo, se propone que dichos tubos tienen su eje principal paralelo a la dirección [010] o [001].

Se llevó a cabo un microanálisis por Espectroscopia de rayos X en dispersión de energía (EDXS), una técnica rápida y eficiente para detectar la composición elemental de una muestra a nivel micro y submicrométrico. Los espectros EDXS mostrados en la Figura 3 son característicos de las muestras estudiadas y confirman la presencia de los elementos Na, Ti, O y Nb en las muestras sintetizadas.

El niobio en particular es identificado en todos los materiales dopados con una energía de 2,4 eV, excepto obviamente en el material puro (0%Nb). La presencia de la señal de niobio indica una vez más que dicho elemento ha sido incorporado favorablemente en la red de los titanatos dopados.

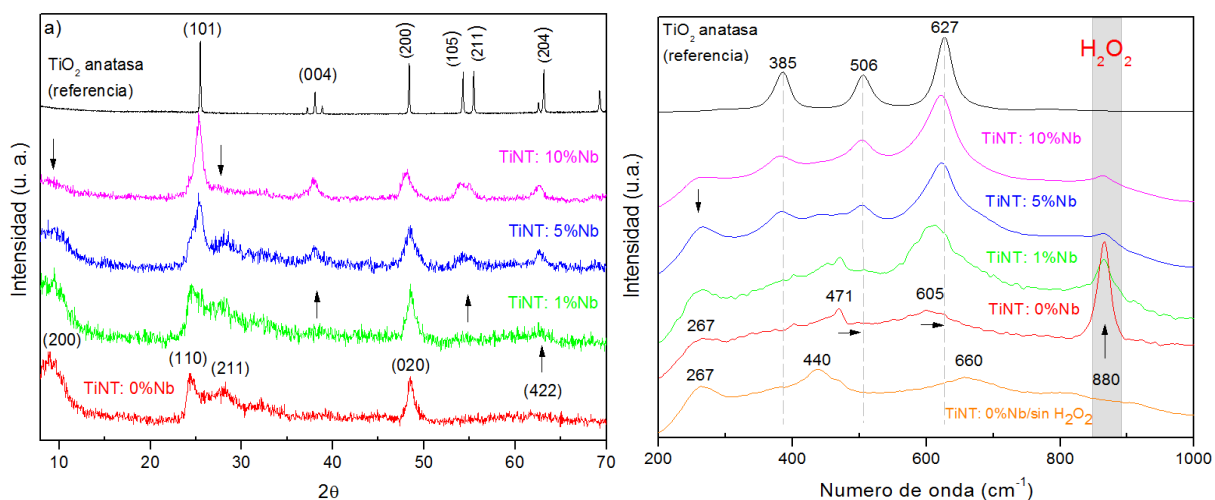
Figura 3 Espectros de Rayos X en dispersión de energía (EDXS) de los titanatos producidos por vía hidrotermal.



Además, se observa que la intensidad de la señal Nb/Ti aumenta en las muestras dopadas con 1 y 5 %Nb. Sin embargo, es interesante notar que no ocurren cambios significativos en la señal de Nb detectada en la muestra dopada con mayor porcentaje atómico, 10%Nb. Por otro lado, extrañamente, se observa un incremento de la intensidad de la señal de Na a medida que aumenta la cantidad de dopaje, resultado inesperado ya que todos los titanatos fueron lavados con HCl a fin de realizar intercambio iónico entre iones H^+ y Na^+ .

Con el objetivo de observar cambios estructurales en los nanotubos, debidos al dopaje y al tratamiento hidrotermal seguido de intercambio iónico, patrones DRX de las muestras de TiO_2 dopadas con Nb se presentan en la Figura 4 a). Además, se incluye el patrón de difracción del material TiO_2 anatasa comercial como material inicial (referencia), ya que previamente se demostró por espectroscopia Raman que los materiales iniciales presentaban la fase cristalina anatasa.

Figura 4 a) Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) y b) Espectros Raman de los nanotubos de titanato puros y dopados con Nb.



Al observar el patrón del nanotubo puro (TiINT: 0%Nb), se aprecia que éste difiere del patrón del TiO_2 anatasa. Dicho resultado indica que efectivamente ocurrió la conversión de dicho precursor durante el proceso hidrotérmal, lo que permitió la formación de los nanotubos de TiO_2 . Además, el ancho de los picos evidencia la baja cristalinidad, que puede atribuirse a la presencia exclusiva de la fase titanato, hecho que a su vez corrobora las dimensiones nano-tubulares del material puro observadas por SEM (Figura 2).

Aunque existen diversos trabajos sobre la estructura cristalina de los nanotubos de titanato, éste es un tema ampliamente discutido, debido a las innumerables modificaciones no solo de los cristales de TiO_2 puro sino también de los mismos titanatos y el enrollamiento a lo largo de los ejes cristalográficos durante la formación del nanotubo. El tamaño pequeño de los cristalitas resulta en un ensanchamiento e intensidades diferentes (por orientación preferencial) de los picos de difracción de las muestras de titanatos.

Sin embargo, a pesar de la difícil interpretación y asignación de los picos, el patrón experimental de los nanotubos de TiO_2 puros (0%Nb) producidos en este trabajo

por ruta hidrotermal con posterior intercambio iónico, fue indexado a la estructura laminar del trititanato másico $H_2Ti_3O_7$ (ANEXO N) con estructura cristalina monoclinica (ANEXO O). Dicho resultado se puede encontrar en la literatura reportado por distintos autores, como es el caso del trabajo presentado por Bavykin, 2006 [16].

También, en la Figura 4 a), se observa el pico de difracción cercano a $2\theta \approx 10^\circ$, el cual está asociado a reflexiones en el plano (200) provenientes de la distancia interplanar de los nanotubos de titanato con un valor de 0,92 nm [35]. Sin embargo, se observa que a medida que aumenta el dopaje con Nb, este pico y el de $2\theta \approx 28^\circ$, ambos característicos de la fase nanotubo, van disminuyendo en intensidad, hasta casi desaparecer en la muestra dopada con 10 %Nb. Al mismo tiempo, a medida que se incrementa el contenido de Nb en la estructura, los picos relativos a la fase anatasa con valor de $2\theta \approx 38^\circ$ y 55° van aumentando (flechas hacia arriba) y el pico a $2\theta \approx 24,25^\circ$ (típico de la fase nanotubo) se desplaza hacia el valor de $25,5^\circ$.

Los espectros Raman de los materiales sintetizados son presentados en la Figura 4 b). El uso de esta técnica hace posible afirmar con mayor veracidad los resultados anteriores, ya que el espectro del nanotubo de titanato puro (0 %Nb) difiere totalmente del espectro de TiO_2 anatasa comercial, probando de nuevo una completa conversión de las nano-partículas precursoras a la forma de nanotubos.

Pese a que la atribución exacta de las bandas es un tema de múltiples discusiones, la literatura [32, 35] propone que la banda a 265 cm^{-1} puede ser atribuida a una nueva fase cristalina generada por la estructura tubular de los nanotubos de titanato; las bandas a 442 y 660 cm^{-1} pueden ser atribuidas a los modos de vibración de los octaedros TiO_6 presentes en la estructura, que interaccionan unos con otros, originando el estiramiento de enlaces de Ti-O-Ti

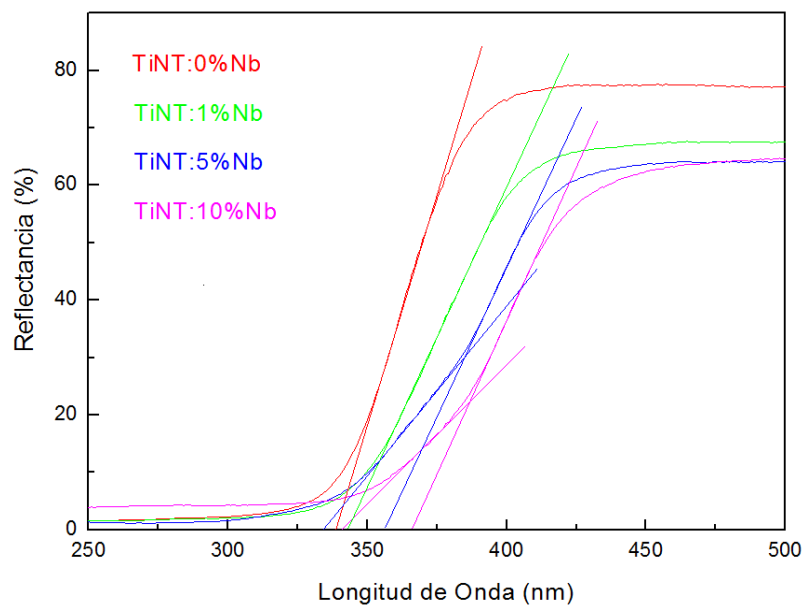
ubicados en los bordes de los octaedros de TiO_6 ; la banda que se aprecia a $\sim 925 \text{ cm}^{-1}$ aunque cabe resaltar que su intensidad es muy débil, es atribuida a los nanotubos de titanato de hidrógeno (como en este caso) y se debe a la vibración del octaedro TiO_6 sin compartir, donde el enlace terminal Ti-O estaría dirigido en la dirección normal al espaciamiento interplanar o hacia la superficie exterior de los nanotubos [36, 37, 38].

El análisis anterior fue solo en cuanto al nanotubo de titanato puro. Ahora si se compara éste y el espectro de TiO_2 referencia con los demás espectros de las muestras dopadas, se observa que existen diferencias significativas en la forma y posición de las vibraciones características de los titanatos en casi todo el rango de medición ($200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$). Dicho resultado permite concluir que, a pesar de haberse formado la estructura de nanotubo en la muestra pura, las demás estructuras dopadas sufrieron modificaciones como consecuencia de la incorporación de Nb en la red. Dichos cambios se aprecian al identificar los picos de difracción (Figura 4 a) y las bandas Raman (Figura 4 b) correspondientes a las fases de referencia: anatasa y nanotubo, presentes en todos los materiales dopados (1, 5 y 10 %Nb).

Para concluir de acuerdo a la Figura 4 b), a partir del dopaje con 1 %Nb, el titanato obtenido está compuesto por 2 fases y su composición dependerá de la cantidad de Nb agregada al material, de tal forma que al aumentar el contenido de Nb de 1 a 10%, se da una transición gradual de la fase nanotubo a la fase anatasa, confirmando los resultados revelados en los patrones DRX. Finalmente, ni en los espectros Raman, ni en los patrones DRX de las muestras dopadas se detectó algún pico relacionado con la presencia de compuestos de niobio, por tanto es posible afirmar su completa incorporación en la red de una o ambas de las fases mencionadas.

La Figura 5 presenta los espectros de %Reflectancia vs. Longitud de onda de los materiales producidos a través de la ruta hidrotermal y posteriormente lavados con una solución acuosa de HCl. Los valores de E_g extraídos de esta figura son valores aproximados, ya que todas las curvas obtenidas al graficar la función modificada de Kubelka Munk $(F(R)*E)^{1/2}$ vs. E_g (eV), presentaban cambios en la inclinación de las rectas, siendo posible trazar dos rectas tangentes con valores distintos, es decir, era posible obtener dos valores de energía prohibida para cada material. Dicho resultado indica una vez más la producción de materiales bifásicos caracterizados por dos valores distintos de energía prohibida cada uno correspondiente a la fase anatasa y a la fase nanotubo identificadas anteriormente por Raman y DRX en los materiales sintetizados.

Figura 5 Espectros de % reflectancia difusa (UV-Vis.) y energía de la banda prohibida para los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb.



Dados los motivos anteriores, se decidió basarse en los valores de energía aproximados, los cuales se calcularon prolongando la pendiente e inclusive en las pendientes de cada curva de la Figura 5, hasta el corte con el eje x, obteniendo uno o dos valores de longitud de onda (nm) equivalente a un valor de energía

(eV), calculado mediante la ecuación $\lambda_g = 1240/E_B$, donde E_B es la energía [39]. Dichos valores de energía de brecha se presentan tabulados en el ANEXO P.

Como se mencionó anteriormente, una de las técnicas para favorecer la absorción de fotones en el rango visible de los semiconductores de banda ancha, es mediante dopaje con aniones o cationes. En el presente estudio, se logró comprobar que el nanotubo de TiO_2 puro, es decir sin dopaje presenta una energía de brecha de $E_g=3,7$ eV, valor muy cercano al reportado en la literatura para los nanotubos de titanato de 3,6 eV [21].

Respecto a los materiales dopados, se registró en todos una disminución en el valor de la banda de energía prohibida, alcanzando para el TiNT: 10%Nb, la mayor reducción en el valor de la banda de energía prohibida hacia 3,4 eV, valor equivalente a una longitud de onda de 365 nm. Así mismo, los espectros revelan una disminución en el porcentaje de reflectancia (cantidad de luz reflejada por una superficie) en el rango de 350 a 500 nm, lo cual se atribuye al dopaje con Nb. Es decir, la incorporación de Nb en la red de los nanotubos de titanato hace que se incremente la foto-absorción de los materiales en la región visible (por encima de 400 nm).

Lo anterior demuestra que el dopaje con Nb, podría inducir el corrimiento al rojo de la banda de absorción, es decir, mejorar la absorción de luz visible y ocasionar la reducción del ancho de banda prohibida, como se ha atribuido en trabajos anteriores.

Sin embargo, apoyándose de resultados anteriores existe la posibilidad de que la disminución gradual de la energía de brecha también se deba a la transformación que sufren los nanotubos de titanato cada vez que se aumenta la cantidad de dopante en ellos, lo que genera la formación de la fase anatasa cada vez más marcada, la cual posee una energía de brecha ($E_g=3,3$ eV) menor a la de los

nanotubos de titanato ($E_g=3,6$ eV). Es decir, se considera que el valor de energía de prohibida registrada en los materiales, puede también provenir de la presencia de la fase anatasa.

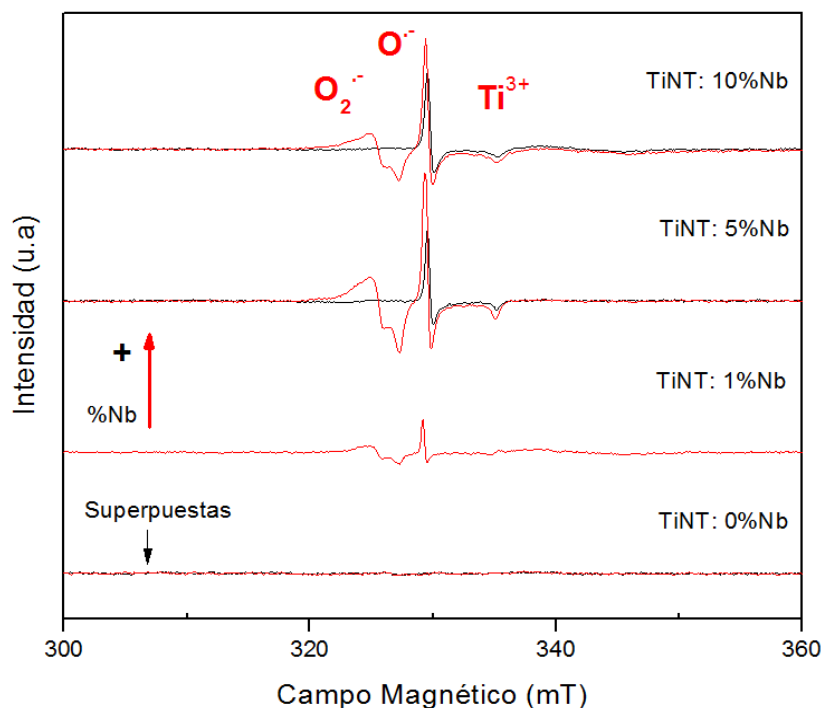
2.2. PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE LOS NANOTUBOS DE TiO_2 PUROS Y DOPADOS CON Nb

2.2.1. Caracterización de las especies reactivas de oxígeno producidas por los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb. Con el objetivo de posibles aplicaciones catalíticas, fueron estudiados los defectos intrínsecos en las muestras de nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb producidos a través del método hidrotermal. Las medidas de EPR se realizaron a baja temperatura ($\sim 20K$), en el rango de 290 a 370 mT.

La Figura 6 muestra los espectros de EPR relevantes a los defectos observados en dichos materiales. Además, se estudiaron los efectos causados al excitar las muestras con un láser UV ($\lambda=375$ nm, equivalente a 3,4 eV, es decir 16 mW), donde los espectros de color negro son las medidas hechas en ausencia de luz y los de color rojo los obtenidos luego de incidir la muestra por 10 min con dicho láser UV.

En la muestra de nanotubos de titanato puros (TiNT: 0%Nb) no fue observada ninguna señal de EPR, tanto antes como después de ser iluminado, revelando la ausencia de especies paramagnéticas, conforme a lo reportado en la literatura [1, 24, 40]. Por lo contrario, en las muestras dopadas fueron observados varios tipos de señales a medida que variaba el porcentaje de dopante. Dichas señales son líneas de EPR con baja intensidad en la mayoría de los casos, indicando baja concentración de esos centros paramagnéticos.

Figura 6 Espectros de EPR medidos a 20 K en ausencia y en presencia de luz UV ($\lambda=375\text{nm}$).



De igual manera, como en el caso de los nanotubos puros, no fue posible detectar ninguna señal en el espectro¹ de la muestra dopada con 1%Nb. Por otro lado, en las muestras con 5 y 10%Nb fueron observadas señales en torno de 330 mT y 335 mT las cuales pueden ser atribuidas al radical peróxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y a centros relacionados al titanio intersticial (Ti^{3+}).

En medidas bajo iluminación con láser UV (medidas en rojo) fue observado en las muestras dopadas, además de las especies paramagnéticas ya mencionadas, el surgimiento de una señal al lado izquierdo de la señal atribuida al peróxido. Tal defecto puede ser asociado al radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), el cual debido a su alta reactividad, puede ser empleado en reacciones catalíticas [40].

¹ El espectro del material TiNT: 1%Nb sin iluminación no fue posible mostrarse en la Figura 6. Sin embargo, lo mencionado es característico de este material.

Los resultados anteriores permiten proponer que con apenas 1% de dopante y/o precedido de iluminación, es posible producir radicales aunque sea en bajas concentraciones. En conclusión, los nanotubos de TiO₂ dopados con Nb responden de manera positiva al ser irradiados con luz UV ($\lambda=375$ nm) generando señales correspondientes a especies reactivas de oxígeno (O₂⁻, O⁻) y titanio intersticial Ti³⁺, resultado que se intensifica al aumentar la cantidad de dopante en la muestra. Sin embargo, también se concluye que si la muestra no es previamente excitada con luz, sin importar el contenido de Nb, no se detectara señal correspondiente a radicales superóxido (O₂⁻) y la aparición de especies Ti³⁺ de concentración considerable ocurre en porcentajes de dopaje más altos, como lo son las muestras dopadas con 5 y 10%Nb.

Es importante mencionar que la alta concentración de estos defectos (señales de color negro), puede ser atribuida a la modificación de las propiedades ópticas del material, ya que al finalizar el proceso hidrotérmal con posterior lavado y secado, se observó que los polvos de los nanotubos dopados con 5 y 10 %Nb habían desarrollado una tenue coloración amarilla, mientras que el polvo del nanotubo puro (0 %Nb) era de color blanco.

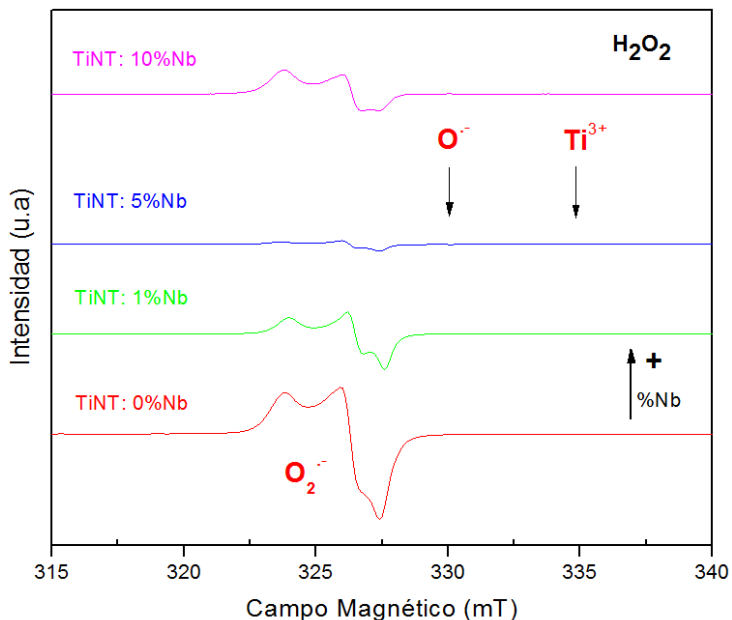
Finalmente, cabe resaltar que el láser UV usado para irradiar los materiales, con una longitud de onda de 375 nm, lo que equivale a una energía de 3,3 eV, probablemente no logro excitar la muestra pura y muy levemente la dopada con 1 %Nb, debido a que ese valor de energía proporcionada por el láser es menor a las energías de brecha (ANEXO P) calculadas por reflectancia difusa para dichos materiales. De igual forma, la foto-eficiencia de los materiales medida por los centros detectados en EPR con iluminación, fue evaluada y sus resultados se presentan más adelante.

Los radicales de superficie son vitales en aplicaciones catalíticas, actuando de forma directa o indirecta en el proceso de transferencia de cargas. Esta razón,

motivo el presente estudio a enfocarse en la producción de materiales nanoestructurados con morfología tubular, por poseer mayor área superficial disponible para que una gran cantidad de defectos se localicen en ella o sean influenciados por la misma. En concordancia con lo anterior, también se estudió la influencia de la generación de radicales de oxígeno al reaccionar los materiales sintetizados con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

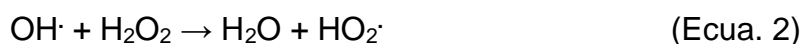
La Figura 7 muestra los espectros de EPR de los nanotubos de titanato sintetizados puros y dopados, con posterior tratamiento químico al reaccionar con H_2O_2 . Las medidas se realizaron a 5 K, en el rango de 230 a 340 mT. Se observó que la interacción de los materiales producidos con peróxido de hidrógeno, provoca una coloración amarilla y/o anaranjada en todos los catalizadores, lo que conlleva a la generación exclusiva de intensas señales de EPR típicas de radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), conforme a resultados previamente publicados [24].

Figura 7 Espectros EPR medidos a 5 K de los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb, luego de ser tratados con H_2O_2 .



Sin embargo, la variación de intensidad en las señales impide proponer un patrón que describa el aumento o la disminución en la concentración de estos radicales. Por tanto, solo es posible afirmar que el material que exhibe mayor capacidad de producción de radicales superóxido, es el nanotubo puro (TiNT: 0%Nb) y el de menor producción el TiNT: 5%Nb.

El mecanismo de formación de especies de superóxido ($O_2^{\cdot-}$) mediante la interacción con H_2O_2 implica la rápida descomposición catalítica, con alta liberación de oxígeno, es decir este proceso de descomposición conduce a la formación de especies intermedias de radicales y algunas de estas especies como $O_2^{\cdot-}$ pueden estabilizarse en la superficie del catalizador bajo ciertas condiciones. A continuación se presentan las reacciones [40] que se dan para la formación del radical superóxido:



Además, se observa que la interacción de los materiales con H_2O_2 ocasiona la desaparición de las señales correspondientes al radical peróxido $O^{\cdot-}$ y a los centros Ti^{3+} , los cuales antes de la reacción con H_2O_2 eran detectables en un valor de 330 y 335 mT del campo magnético, respectivamente. Por consiguiente, se propone que la desaparición del titanio intersticial, ocurrió por la oxidación de los centros de Ti^{3+} provocados por el H_2O_2 , generando una reacción de Fenton [41] de la forma:

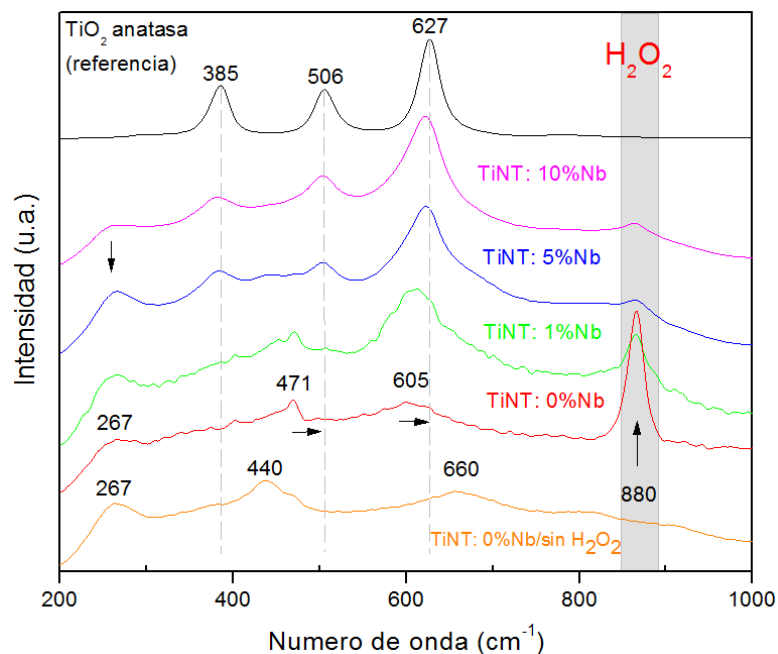


Este proceso de producción de radicales hidroxilo, que consecuentemente genera la formación de radicales superóxido, puede ser usado en reacciones de

degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de un gran número de moléculas orgánicas.

Para observar la transición de fase que ocurre cuando los nanotubos de titanato sufren un ataque químico y obtener información sobre la estructura de los radicales superóxido implicados en este proceso, medidas de espectroscopia Raman se realizaron inmediatamente después de adicionar peróxido de hidrógeno a la muestra. Los espectros Raman de los materiales sintetizados (puros y dopados) y tratados con H_2O_2 y el espectro del nanotubo puro (0%) sin H_2O_2 , son mostrados en la Figura 8.

Figura 8 Espectros Raman de los nanotubos de titanato puro y dopados con Nb, sometidos a un tratamiento químico con H_2O_2 .



El espectro obtenido para el nanotubo puro después de ponerlo en contacto con H_2O_2 , presenta el desplazamiento de algunos modos vibracionales como lo son el modo localizado a 660 cm^{-1} , ahora a 605 cm^{-1} y el correspondiente a 440 cm^{-1} , desplazado a 471 cm^{-1} . Además, se observa el desplazamiento de la banda

relacionada al enlace terminal Ti-O de ~ 925 cm^{-1} a 880 cm^{-1} . Esta banda de baja frecuencia ($\nu=267$ cm^{-1}), es la única que en intensidad se ve considerablemente afectada por el ataque químico.

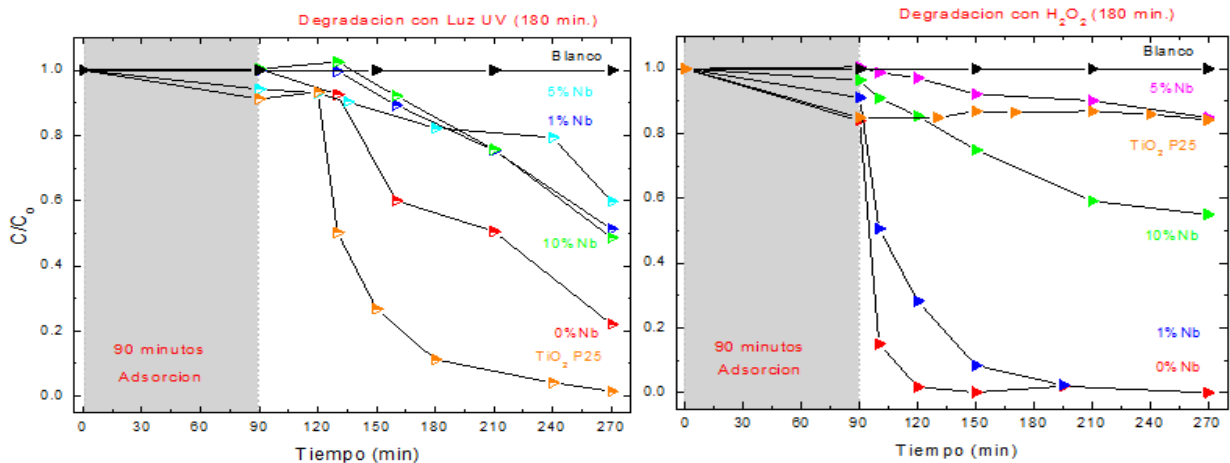
Como consecuencia, aparentemente el modo más importante es dado por la banda definida que aparece a 880 cm^{-1} , siendo bastante intensa en el nanotubo puro (0%Nb) y tendiendo a desaparecer a medida que se va incrementando el contenido de niobio en la estructura. Esta banda es propia de los nanotubos de hidrógeno puros, la razón por la cual disminuye en intensidad para las demás muestras, es debido a transición de fase de nanotubo a anatasa que desde un principio ocurría debido al incremento en el dopaje. Según la literatura [24, 35, 40], este modo puede ser atribuido al modo vibracional del enlace O-O en radicales superóxido, que corresponden al estiramiento del enlace Ti-O_2^- de los complejos radicalarios. Estos resultados permiten sugerir que la reacción entre los materiales producidos y H_2O_2 forma un nuevo enlace de tipo Ti-O-O^- , posiblemente localizado en los enlaces terminales Ti-O^- no compartidos de los octaedros que componen los nanotubos de titanato.

2.2.2. Pruebas catalíticas mediante oxidación de rodamina B. La capacidad (foto-)catalítica de los materiales puros y dopados, producidos por ruta hidrotermal con posterior intercambio iónico, fue estudiada a través de reacciones de oxidación de la molécula RdB mediante la interacción con H_2O_2 o con luz UV ($\lambda=283$ a 200 nm). Se midió el coeficiente de absorción de 300 mL de muestra, tomados de una suspensión de 25 mg de catalizador dispersos en 50 mL de una solución acuosa RdB (10 mg L^{-1}) en función del tiempo, como se muestra en Figura 9, donde los puntos son el valor máximo del coeficiente de absorción de la suspensión catalizador/RdB normalizado por la absorción inicial de la solución acuosa de RdB (10 mg L^{-1}).

Como todo proceso catalítico es precedido por la adsorción de las moléculas a ser oxidadas o reducidas (en este caso oxidadas) sobre el substrato catalizador, la adición de H_2O_2 se realizó después de haberse alcanzado el equilibrio. Para esto se dejó 90 min de adsorción y enseguida se agregó H_2O_2 para iniciar la etapa de degradación durante 180 min más. Por tanto, solo se observó una disminución del color inicial de la solución durante los siguientes 180 min luego de adicionar el peróxido de hidrógeno, indicando que hubo estabilización del proceso de adsorción del colorante en la superficie de los materiales.

Figura 9 Cinética de degradación de la RdB en presencia de los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb y con H_2O_2 como agente oxidante.

Figura 10 Foto-degradación (luz UVc) de la RdB por los nanotubos de TiO_2 puros y dopados con Nb.



Así, se observó que el dopaje con Nb provoca distintos valores en la capacidad de adsorción del colorante por parte de los materiales. Los siguientes valores se pueden conferir al finalizar el tiempo de adsorción para cada material, sección sombreada en la Figura 9 C/C₀ vs. Tiempo, donde se obtiene en orden descendente que el nanotubo puro (0 %Nb) posee la mayor capacidad de adsorción de la molécula RdB (~18%), seguido del material de referencia P25 (~15%), luego el material TiNT: 1%Nb (~9%), en seguida el TiNT: 10%Nb (~3%) y finalmente el material dopado con 5 %Nb que presenta adsorción nula.

Después de adicionar el peróxido de hidrógeno 100 mM se observó una fuerte y rápida disminución del color de la solución, evidenciando la oxidación de la molécula RdB. Además, se observa como el nanotubo puro (TiNT: 0%Nb) presenta una mayor cinética, seguido por los materiales con 1, 10, y finalmente 5 %Nb. Mientras que la cinética del material P25 TiO₂ es bastante baja y muy similar al material con 5 %Nb. Esto se debe a que dicho material dopado presenta en mayor proporción la fase anatasa al igual que el material P25, el cual es conocido por tener baja área superficial [42] que se ve reflejada en la baja capacidad de adsorción de la molécula a degradar.

Por el contrario, el material puro y dopado con 1 %Nb contienen en mayor proporción la fase de titanato (nanotubo) que, de acuerdo a la literatura [16, 21, 42] y a previos estudios, presentan elevada área superficial al ser comparado con la anatasa. Además, su excelente capacidad de oxidación de la molécula RdB, se debe a la alta capacidad de producción de radicales de tipo superóxido identificados en los espectros de EPR. Finalmente, el compuesto a 10 %Nb tiene una actividad catalítica intermediaria con respecto a los demás, lo que nuevamente está en perfecto acuerdo con la cantidad de radicales superóxido producidos (Figura 7).

Con el objetivo de que las nano-estructuras a base de TiO₂ puras y dopadas con Nb pudiesen ser usadas en reacciones de oxidación aprovechando luz solar como fuente de excitación y así aumentar la viabilidad de procesos fotocatalíticos sin necesidad de usar peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se estudió la actividad fotocatalítica de dichos materiales mediante la foto-degradación de la molécula modelo. Las cinéticas de foto-degradación de los catalizadores se muestran en la Figura 10. En el ANEXO Q se presentan los porcentajes de degradación y foto-degradación para cada material, extraídos de las Figura 9 y 10.

Inicialmente, se obtuvo que la molécula RdB presenta buena estabilidad ante luz UV y en ausencia de catalizador, como se encuentra en la literatura [43]. No obstante, se observa que todos los materiales presentan menor foto-eficiencia que el polvo P25 en las mismas condiciones de medición, resultados reportados anteriormente en la literatura [44], los cuales podrían explicarse para los nanotubos de titanato puro, debido a la baja cristalinidad que presentan, la cual se puede observar en el ancho de los picos de difracción, además de no contener la fase anatasa, como se ha precisado en estudios previos [45]. Además, la baja cristalinidad en los materiales podría ocasionar una alta tasa de recombinación del par electrón-hueco formado por la excitación de estos materiales con luz UV, lo que disminuiría la posible transferencia de esos radicales al colorante, acorde a estudios anteriormente publicados [35].

Comparando los nanotubos entre ellos, se observa en la Figura 10 que el óxido puro (nanotubo con 0 %Nb) presenta un excelente desempeño catalítico, es decir posee la mayor cinética de foto-degradación de la molécula RdB. Sin embargo, este material no había manifestado ninguna señal de especies paramagnéticas en EPR (Figura 6). Resultado que podría explicarse, considerando la longitud de onda ($\lambda=375$ nm, lo que equivale a una energía de 3,3 eV) en que funciona la fuente de excitación utilizada en las medidas de EPR, la cual es insuficiente ya que se encuentra fuera del alcance de la energía de banda prohibida calculada para este catalizador puro (ANEXO P). Por lo contrario, la lámpara usada para esta foto-reacción irradia en un rango de energías más altas (~ 4 a 6 eV) siendo posible excitar todos los materiales.

Los catalizadores dopados aunque registraron centros de oxígeno y especies de titanio intersticial en los espectros de EPR, en las pruebas fotocatalíticas con excitación UVc no manifiestan mejores resultados que el nanotubo de titanato puro.

3. CONCLUSIONES

- Mediante la aplicación de técnicas como Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos-X y Espectroscopia Raman se logró confirmar que durante la síntesis se alcanza una conversión de 100% del precursor TiO_2 no dopado en nanotubos de trititanato. Sin embargo, se observa que al aumentar el contenido de Nb en las muestras, se crea una transición gradual de la fase nanotubo a la fase anatasa.
- Se cree fuertemente que la causa de las dos fases presentes radica en la incorporación de este metal de transición en la red cristalina de las nano-partículas de TiO_2 , usadas como precursoras en la producción de los nanotubos. Esto permite concluir que el niobio inhibe la formación de la fase nanotubo y por el contrario favorece la formación de la fase anatasa.
- Se observa que los nanotubos de titanato en su forma pura sin someterse a tratamiento químico con H_2O_2 o excitarse con luz UV, son capaces de producir especies paramagnéticas en EPR. A diferencia de los defectos relacionados principalmente al titanio intersticial Ti^{3+} , y a radicales de oxígeno de tipo O^- , observados en los espectros de EPR y creados en las estructuras durante la incorporación de Nb en la red cristalina de los materiales.
- Se determinó a través de medidas de EPR y pruebas catalíticas de degradación del colorante rodamina B (RdB), que el responsable en el proceso de mineralización de dicho colorante mediado por H_2O_2 , es exclusivamente el radical superóxido (O_2^-). Así mismo se identificó por espectroscopia Raman que dicho radical es producido en los sitios de oxígenos terminales no compartidos en la estructura de los trititanatos. Mientras que la foto-degradación se ve limitada por la

alta tasa de recombinación del par electrón-hueco, a causa de la baja cristalinidad en los materiales dopados.

- Se comprueba que la presencia de niobio no mejora la eficiencia fotocatalítica de los materiales. Sin embargo, su presencia en la red de los nanotubos podría estudiarse aún más, ya que los nanotubos dopados generan especies radicalarias que responden ante excitación con luz Uva (cercana al visible). Lo que podría deberse por el corrimiento al rojo y el estrechamiento en energía de brecha de los nanotubos de TiO_2 , inducido por los efectos que ocasiona el dopaje con dicho elemento.

4. RECOMENDACIONES

- Dados los resultados obtenidos, se expone la posibilidad de realizar la síntesis de los materiales usando un dopaje entre 0 y 1 % Nb, con el objetivo de lograr incorporar el Nb en la red de los titanatos y al mismo tiempo obtener la formación de una sola fase, la de nanotubos.
- Utilizar otras técnicas experimentales más avanzadas de alta resolución espacial capaces de explorar con más detalle los materiales a escala nanométrica, tales como la Microscopia de Efecto Túnel (STM) y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), con el fin de determinar en cuál de las fases presentes en cada material se encuentra incorporado el niobio, siendo posible complementar y realizar un análisis más profundo y detallado de los resultados obtenidos con las técnicas aplicadas hasta el momento.
- Se plantea el uso de los materiales sintetizados en este trabajo como posibles catalizadores heterogéneos en reacciones de desulfuración oxidativa de compuestos órgano-azufrados presentes en una matriz real de petróleo.
- Se propone el uso de estos materiales en reacciones de degradación de moléculas orgánicas, mediadas al mismo tiempo por la activación con peróxido de hidrógeno y la foto-activación con luz visible. Además, de aplicar la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica que permitirá conocer la naturaleza y por consiguiente el estudio de las especies reactivas producidas en la interacción de los catalizadores con H_2O_2 , precedidos de excitación con láser que provea radiación cercana al visible.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, Mohammad Farhat, et al. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. En: Fuel. Julio-Agosto, 2006, vol. 85, N° 10, p. 1354-1363.

BARBOSA, Aida L., & CASTRO, Isel. Remoción fotocatalítica de cianuro empleando catalizadores TiO_2 , $\text{FeMoO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{HPMoCu}/\text{TiO}_2$ con radiación solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico. En: Avances en Ciencias e Ingeniería. Octubre-Diciembre, 2012, vol. 3, N° 4, p. 69-79.

BAVYKIN, Dmitry V., & WALSH, Frank C. Elongated titanate nanostructures and their applications. En: European Journal of Inorganic Chemistry. Marzo, 2009, vol. 2009, N° 8, p. 977-997.

BAVYKIN, Dmitry V., & WALSH, Frank C. Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications. En: Royal Society of Chemistry Nanoscience and Nanotechnology, 2010, N° 12.

BAVYKIN, Dmitry V., et al. Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes. En: Topics in catalysis. Octubre, 2006, vol. 39, N° 3-4, p. 151-160.

BAVYKIN, Dmitry V., JENS, M. Friedrich, & WALSH, Frank C. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. En: Advanced Materials, 2006, vol.18, N° 21, p. 2807-2824.

BORDIGA, Silvia, et al. The Structure of the Peroxo Species in the TS-1 Catalyst as Investigated by Resonant Raman Spectroscopy. En: Angewandte Chemie. Diciembre, 2002, vol. 114, N° 24, p. 4928-4931.

BRANDÃO, Frederico. Dias. Estudo de defeitos em nanoestruturas de óxidos de titânio visando aplicações em catálise heterogênea. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física, 2012, 115p.

CAMPOS-MARTIN, Jose Miguel, et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. En: Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Julio, 2010, vol. 85, N° 7, p. 879-890.

CHEN, Q., et al. The structure of trititanate nanotubes. En: Acta Crystallographica Section B-Structural Science. Agosto, 2002, vol. 58, N° 4, p. 587-593.

CHEN, Xiaobo, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. En: Science. Enero, 2011, vol. 331, N° 6018, p. 746-750.

COSTA, Regina CC, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^{0}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. En: Applied Catalysis B: Environmental. Septiembre, 2008, vol. 83, N°1-2, p. 131-139.

DE SOUZA, Wladimir F., et al. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. En: Applied Catalysis A: General. Junio, 2009, vol. 360, N° 2, p. 205-209.

DI VALENTIN, Cristiana, et al. N-doped TiO₂: Theory and experiment. En: Chemical Physics. Octubre, 2007, vol. 339, N° 1, p. 44-56.

DONOSO, J. P., BARBERIES, G. E. Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica. En: Revista Brasileira de Ensino de Física. Marzo, 1997, vol. 19, N° 1, p. 125-134.

ESTEVES, Andre, et al. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. En: Catalysis Communications. Diciembre, 2008, vol. 10, N° 3, p. 330-332.

FEIST, Thomas P., & DAVIES, Peter K. The soft chemical synthesis of TiO₂(B) from layered titanates. En: Journal of Solid State Chemistry. Diciembre, 1992, vol. 101, N° 2, p. 275-295.

FLORES, Roberto, RODAS, Arturo, & CHAVARRIA, Wendy. Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method. En: Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, 2004, vol. 49, N° 1, p. 341-342.

GAJOVIĆ, Andreja, et al. High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. En: Journal of molecular structure. Abril, 2009, vol. 924, p. 183-191.

GUO, Changsheng, et al. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation. En: Applied Surface Science. Febrero, 2011, vol. 257, N° 8, p. 3798-3803.

HAW, Kok-Giap, et al. Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel-acetonitrile system. En: Fuel Processing Technology. Septiembre, 2010, vol. 91, N° 9, p. 1105-1112.

IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. En: Nature. Noviembre, 1991, vol. 354, p. 354-356.

KASUGA, Tomoko, et al. Formation of titanium oxide nanotube. En: Langmuir. Abril, 1998, vol. 14, N° 12, p. 3160-3163.

KASUGA, Tomoko, et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing. En: Advanced Materials. Octubre, 1999, vol. 11, N° 15, p. 1307-1311.

KRAMBROCK, Klaus, et al. Low - coordinated terminal oxygen in titanate nanotubes - the active catalyst site by interaction with hydrogen peroxide. En: ACS Applied Materials & Interfaces. (submetido) (2013).

LAKHAPATRI, Satish L., & ABRAHAM, Martin A. Deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition on Rh-Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of sulfur-doped n-hexadecane. En: Applied Catalysis A: General. Julio, 2009, vol. 364, N° 1, p. 113-121.

LEE, Chung-Kung, et al. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. En: Journal of colloid and interface science. Diciembre, 2007, vol. 316, N° 2, p. 562-569.

LI, Qiuye, KAKO, Tetsuya, & YE, Jinhua. Strong adsorption and effective photocatalytic activities of one-dimensional nano-structured silver titanates. En: Applied Catalysis A: General. Febrero, 2010, vol. 375, N° 1, p. 85-91.

LORENÇON, Eudes. Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação. Tese de Doutorado. Belo Horizonte:

Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química, 2012, 156p.

LORENÇON, Eudes. Novos sistemas nanoestruturados para a remoção de compostos sulfurados na indústria do petróleo. Relatório Técnico de Pós-doutorado Júnior–PDJ/ Projeto 150323/2012-3. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. CNPq. Departamento de Química, 2012, 20p.

LU, Xiaofeng, WANG, Ce, & WEI, Yen. One-Dimensional Composite Nanomaterials: Synthesis by Electrospinning and Their Applications. En: Small. Noviembre, 2009, vol. 5, N° 21, p. 2349-2370.

NIKOLIĆ, Ljubica M., et al. Hydrothermal conversion of Nb-anatase nanoparticles into layered titanates. En: Ceramics International. Enero, 2011, vol. 37, N° 1, p. 111-117.

NUNES, Ana Paola Beltrão. Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturado. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2011, 65p.

OU, Hsin-Hung, & LO, Shang-Lien. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. En: Separation and Purification Technology. Diciembre, 2007, vol. 58, N° 1, p. 179-191.

PU, Ying-Chin, CHEN, Yu-Chin, & HSU, Yung-Jung. Au-decorated Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ nanobelts exhibiting remarkable photocatalytic properties under visible-light illumination. En: Applied catalysis. B, Environmental. Junio, vol. 97, N° 3-4, 2010, p. 389-397.

RISS, Alexander, et al. Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures. En: Journal of the American Chemical Society. Septiembre, 2009, vol. 131, N° 17, p. 6198-6206.

SERPONE, Nick. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?. En: The Journal of Physical Chemistry B. Julio, 2006, vol. 110, N° 48, p. 24287-24293.

SILVA, Adilson C., et al. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. En: Applied catalysis. A, General, 2009, vol. 357, N° 1, p. 79-84.

SILVA, Fabio. Lacerda R. E. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física, 2012, 89p.

SOBATI, Mohammad Amin, DEHKORDI, Asghar Molaei, & SHAHROKHI, Mohammad. Liquid–liquid extraction of oxidized sulfur-containing compounds of non-hydrotreated kerosene. En: Fuel Processing Technology. Noviembre, 2010, vol. 91, N° 11, p. 1386-1394.

SONG, Chunshan, & MA, Xiaoliang. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization.En: Applied Catalysis B: Environmental. Marzo, 2003, vol. 41,N° 1, p. 207-238.

SONG, Chunshan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. En: Catalysis today. Noviembre, 2003, vol. 86, N° 1, p. 211-263.

VIANA, Bartolomeu C., et al. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. En: Vibrational Spectroscopy. Marzo, 2011, vol. 55, N° 2, p. 183-187.

WANG, Rui, et al. Performance evaluation of the carbon nanotubes supported $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of dibenzothiophene. En: Catalysis today, 2010, vol. 150, N° 1-2, p. 37-41.

XU, Ji-Chuan, et al. Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Febrero, 2005, vol. 226, N° 1, p. 123-127.

YLHÄINEN, E. K., et al. Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties. En: Journal of Materials Science. Enero, 2012, vol. 47, N° 10, p. 4305-4312.

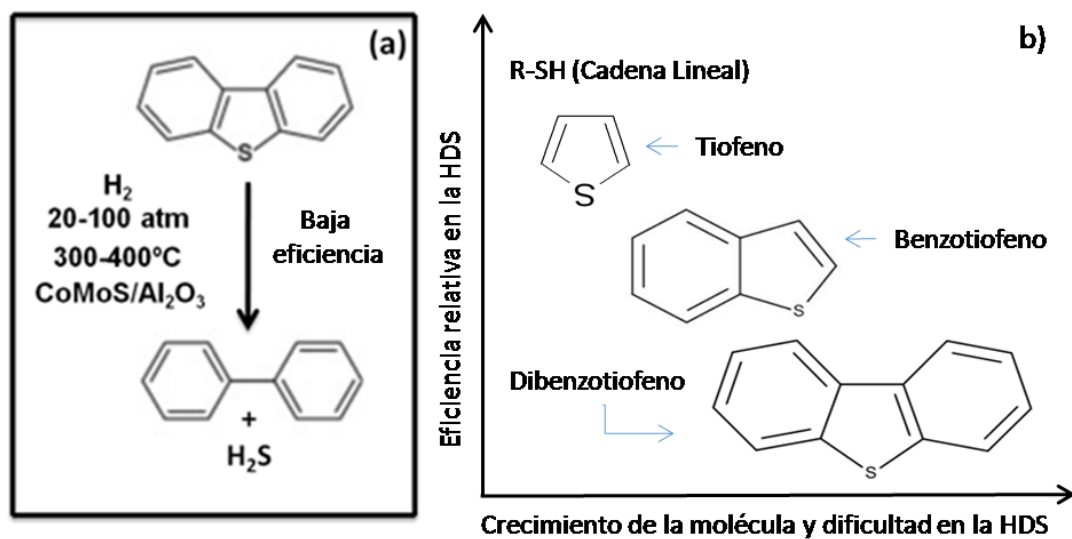
ZHANG, Juan, et al. Phase-Boundary Photocatalytic Oxidation of Dibenzothiophene Over Amphiphilic Ti-MCM-41 Molecular Sieve. En: Catalysis letters. Junio, 2010, vol. 138, N° 1-2, p. 111-115.

ZHANG, Shoumin, et al. Synthesis, characterization of Cr-doped TiO_2 nanotubes with high photocatalytic activity. En: Journal of Nanoparticle Research. Octubre, 2008, vol. 10, N° 5, p. 871-875.

ZIOLEK, M., et al. Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids-Gas and liquid phase oxidation. En: Applied Catalysis A: General. Enero, 2011, vol. 391, N° 1, p. 194-204.

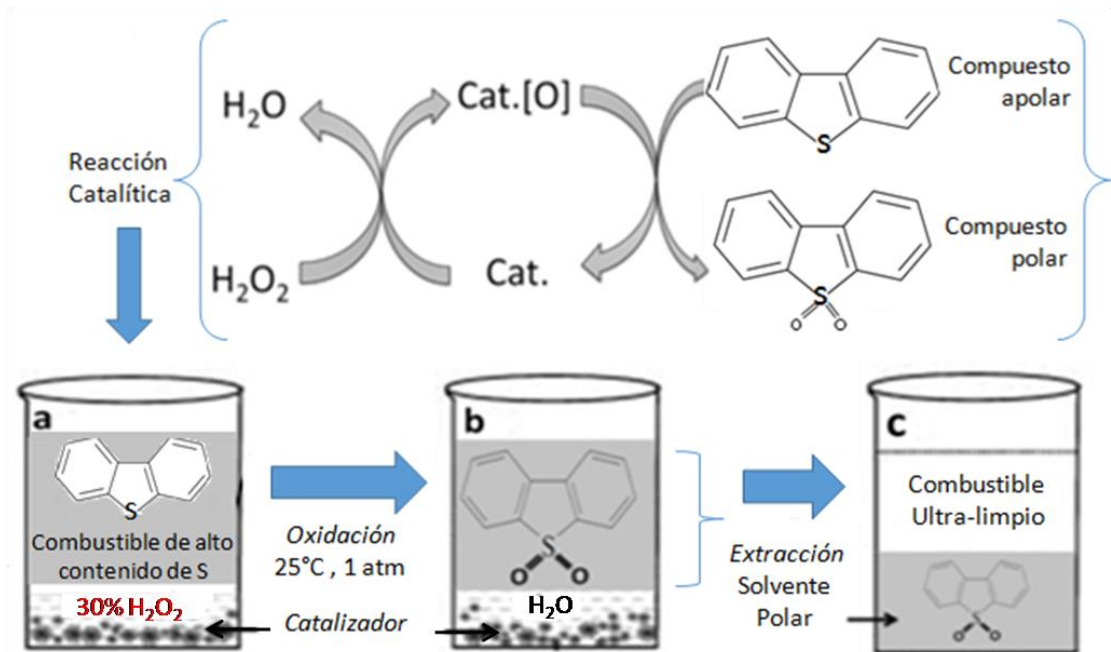
ANEXOS

ANEXO A (a) Hidrodesulfuración catalítica de dibenzotiofeno; (b) Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en la hidrodesulfuración.



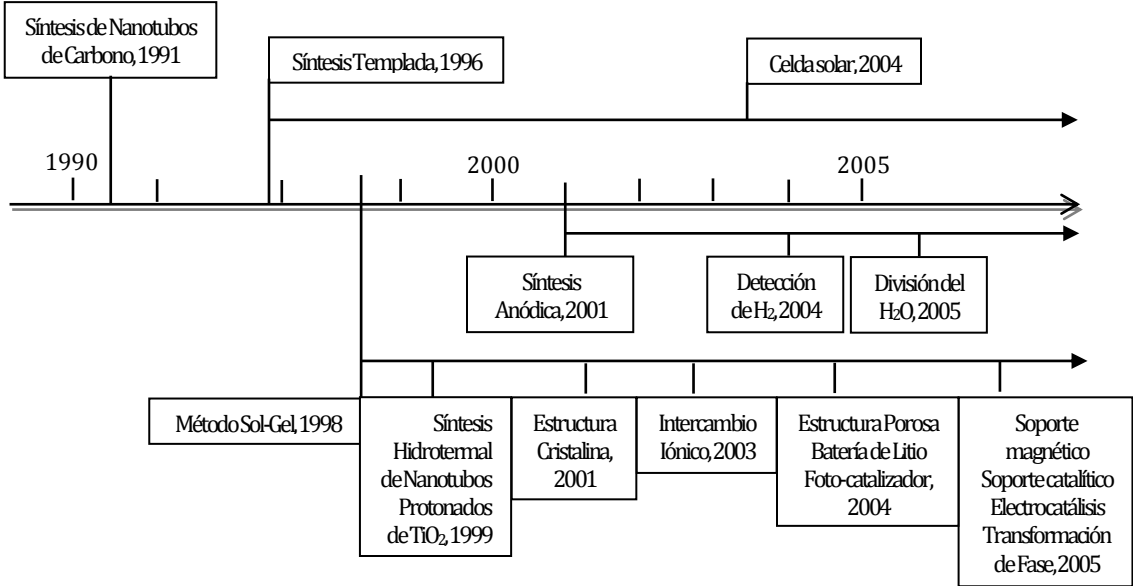
Fuente: [22].

ANEXO B Oxidación catalítica y extracción de moléculas que contienen azufre presentes en el petróleo: (a) antes, (b) durante y (c) después de la oxidación con un solvente extractor polar.



Fuente: [1].

ANEXO C Línea de tiempo que describe el desarrollo de las estructuras nanotubulares a base de TiO_2 .



Fuente: [16].

ANEXO D (I) Perspectiva tridimensional de la estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 ; (II) Perspectiva en tridimensional de: (a) la celda unitaria, (b) los átomos de la celda primitiva y (c) un octaedro que forma el Ti y O en la fase anatasa.

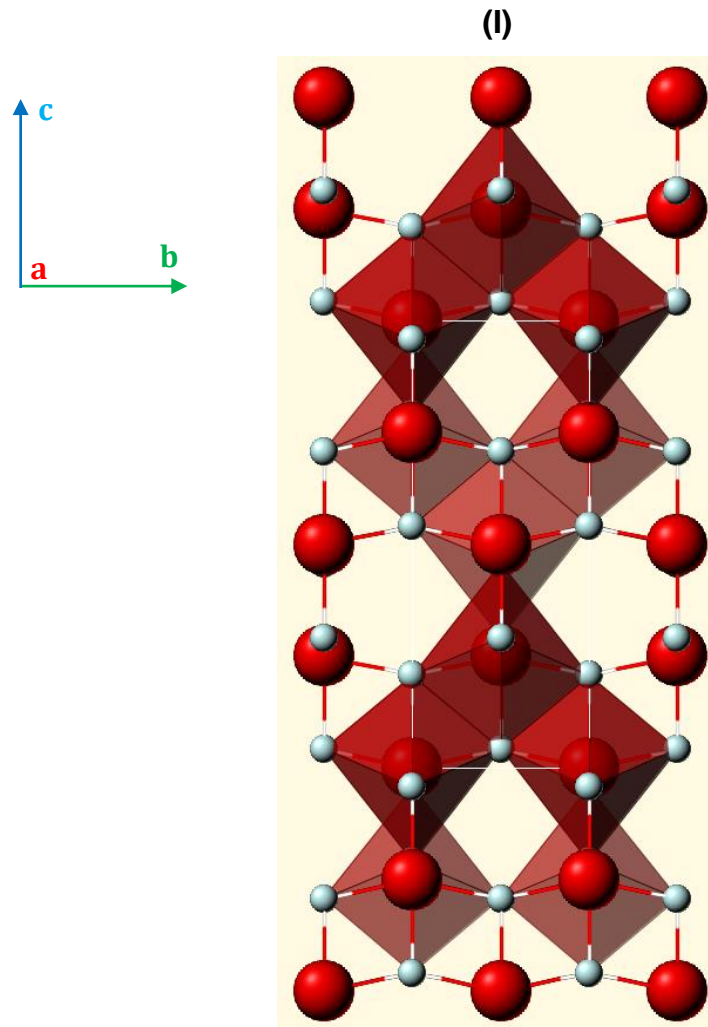
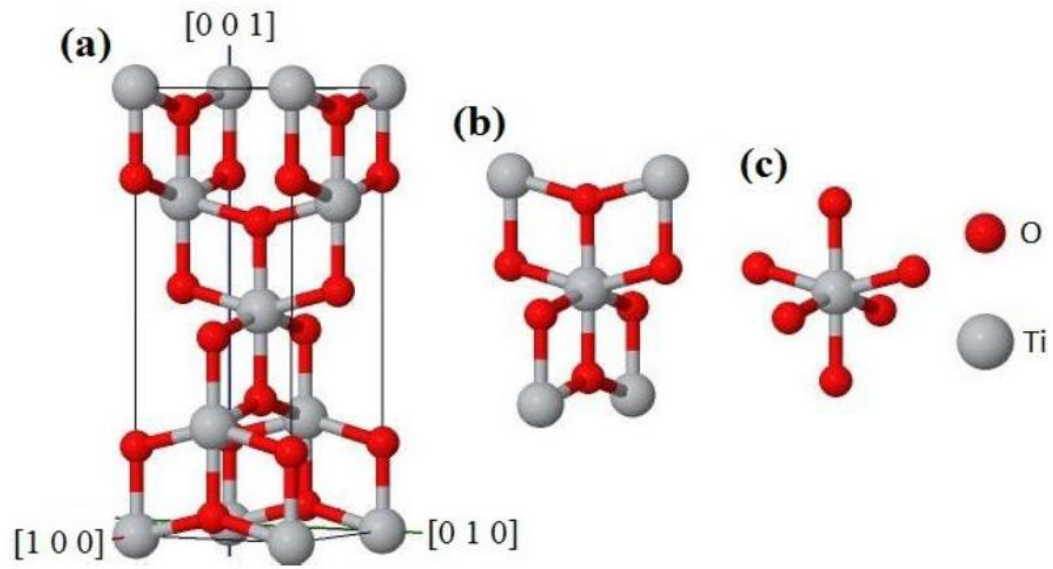


Figura generada a través del archivo CIF (ICSD 9852).

(II)



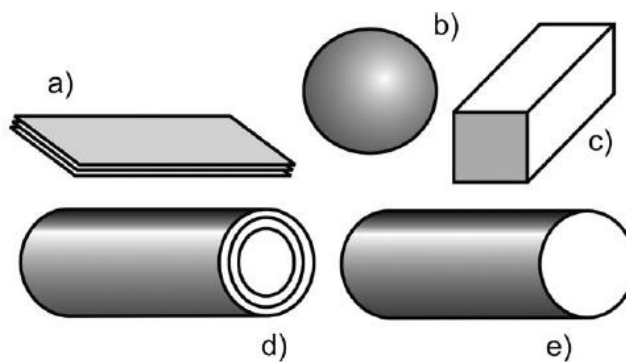
Fuente: [46].

ANEXO E Datos cristalográficos de un cristal de TiO₂ en la fase anatasa.

$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Z	Grupo Espacial
3,7842 (13)	9,5146 (15)	136,25	4	I41/amd (141)

Datos extraídos del archivo CIF (ICSD 9852).

ANEXO F Morfologías típicas de las nano-estructuras alargadas de titanatos: (a) hojas, (b) esferoides, (c) fibras de sección rectangular, (d) nanotubos de paredes múltiples y (e) barras de sección circular.



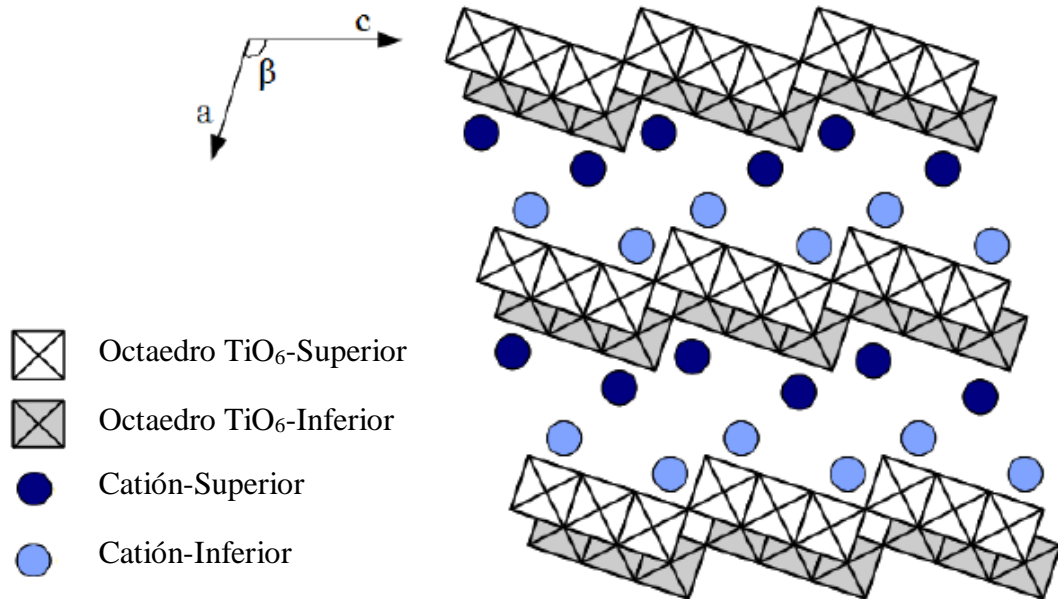
Fuente: [19].

ANEXO G Comparación de los métodos actuales para la fabricación de los nanotubos de TiO₂ (TiNT's).

MÉTODO DE FABRICACIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS	CARACTERÍSTICAS DE LOS TiNT's
Templado	La morfología de los TiNT's puede ser controlada.	<ul style="list-style-type: none"> a) En la mayoría de casos el material de referencia es sacrificado, generando un aumento en los costos de los materiales. b) Difícil aplicación a escala industrial. c) La morfología puede ser destruida durante el proceso de fabricación. 	Arreglos ordenados (En polvo)
Electroquímico	Alineación ordenada con alta proporción, lo que permite una mayor posibilidad de aplicaciones.	<ul style="list-style-type: none"> a) Limitada producción en masa. b) Usa HF c) Costosos equipos para la fabricación. 	Arreglos orientados en la misma dirección (En filme fino)
Hidrotermal	Síntesis fácil con posibles modificaciones que permiten alterar las características de los TiNT's aumentando sus posibles aplicaciones.	<ul style="list-style-type: none"> a) Tiempo de reacción grande. b) Requiere de una solución de NaOH altamente concentrada. c) Presenta difícil uniformidad en los tamaños de los TiNT's. 	Alineamiento aleatorio (En polvo)

Fuente: [17].

ANEXO H Nanotubos de titanatos: Proyección en el plano formado por las direcciones cristalográficas [100] y [001] de la estructura cristalina de un trititanato $A_2Ti_nO_{n+1}$, $n=3$.

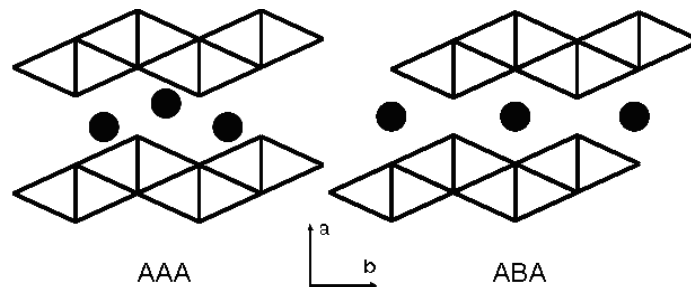


Fuente: [46].

Los nanotubos de titanato puros producidos por tratamiento hidrotérmal presentan morfología de filamentos y poseen como unidades básicas octaedros TiO_6 , ubicados en bloques de 3, enlazados como en el caso de la estructura anatasa. Esta geometría da origen a una estructura cristalina laminar, formada por múltiples paredes (entre 3 a 5 paredes) con diámetro interno y externo alrededor de 6 y 10 nm, respectivamente, y longitud mayor a 100 nm [40]. La mayoría de los tubos son abiertos en sus extremos y la distancia interplanar es cerca de 8 Å. Los titanatos puros más comunes pertenecen al sistema monoclinico y son del tipo $A_2Ti_nO_{2n+1}$ donde A es un catión situado entre las láminas; por ejemplo, al material obtenido después del tratamiento térmico con NaOH se le otorga la estructura monoclinica de $Na_2Ti_3O_7$ y luego del proceso de intercambio iónico con una solución acuosa de HCl, éstos conservan su estructura monoclinica pero cambian a un trititanato de hidrógeno de la forma $H_2Ti_3O_7$ ó a un trititanato mixto $Na_xH_{x-2}Ti_3O_7$ [46].

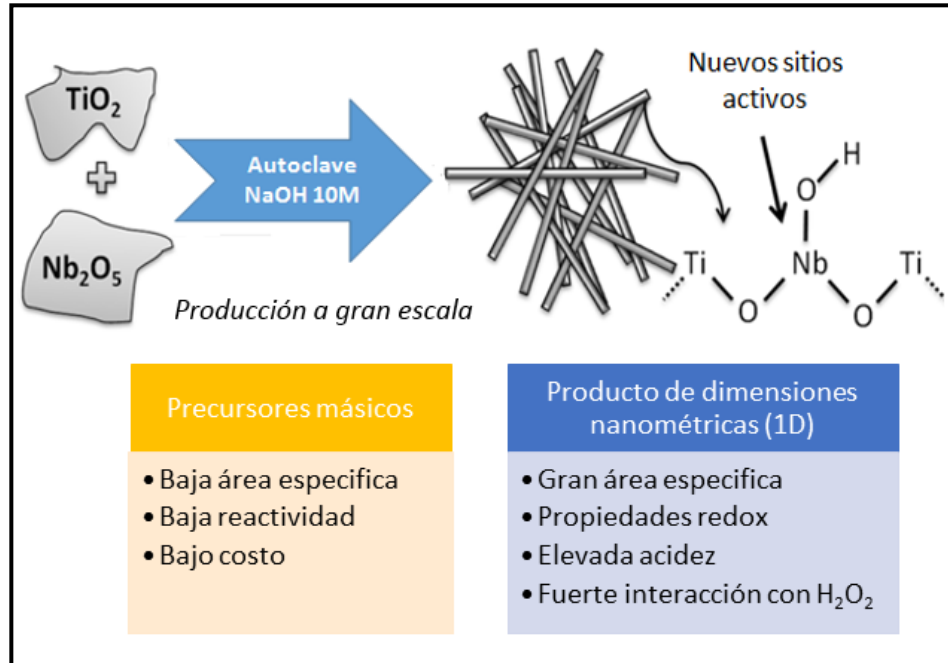
ANEXO I Secuencia de apilamiento AAA y ABA para los titanatos con forma estructural $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, a lo largo de la dirección cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.

Los octaedros que componen los titanatos son agrupados paralelamente por los bordes ecuatorianos, formando una especie de tira. Estas son unidas por los vértices dando origen a una estructura con forma de pasos, mientras que los octaedros en tiras adyacentes están unidos por las aristas, un nivel encima y uno abajo, a lo largo de la dirección $[0\ 1\ 0]$, formando una capa en zigzag. Para el caso de los titanatos con estructura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, existen dos sitios distintos que ocupan átomos de sodio; tal configuración es conocida como empaquetamiento AAA. Ya en cuanto a la estructura de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, existe solo un sitio para el contra ión H^+ , siendo el empaquetamiento de la forma ABA [40].



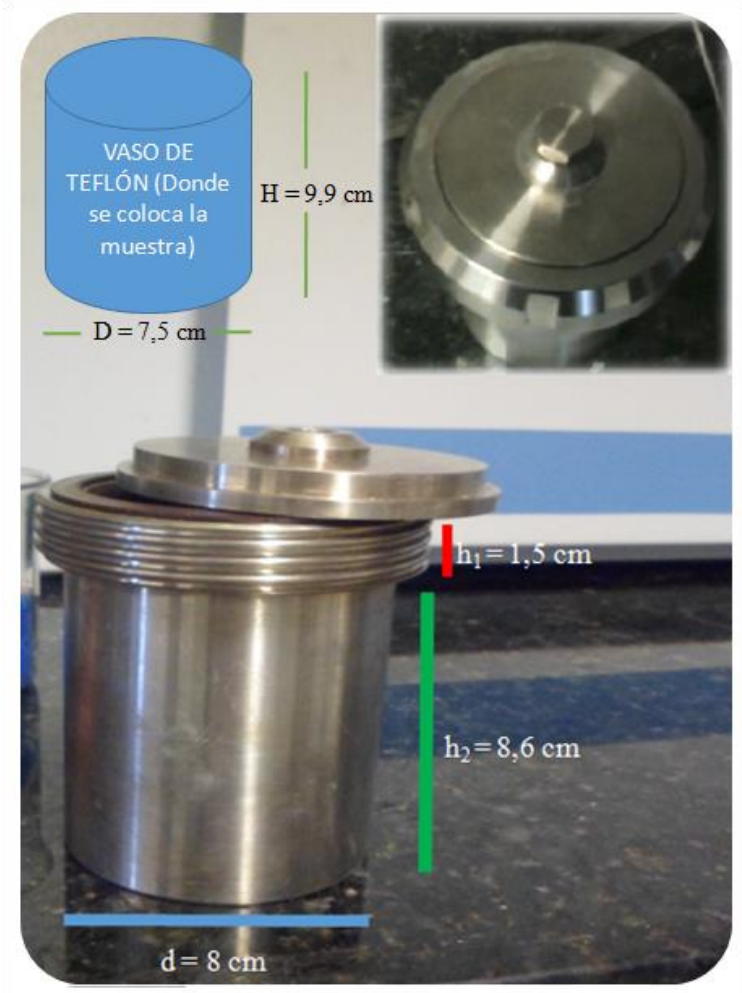
Fuente: [47].

ANEXO J Esquema representativo de la síntesis de los nanotubos de TiO_2 dopados con niobio y sus principales ventajas.



Fuente:[1].

ANEXO K Sistema de Autoclave: reactor usado para la síntesis hidrotermal de los nanotubos de TiO_2 puro y dopados.



ANEXO L Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de los nanotubos de TiO₂ puros y dopadas con niobio.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por Scanning Electron Microscopy) y Espectroscopia de Rayos X en Dispersión de Energía (EDXS).**

Las medidas fueron realizadas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (Alta Definición), con un detector integrado de rayo X con dispersión de energía (EDS), ubicado en el Centro de Microscopia de la UFMG.

- **Difracción de Rayos X (DRX).**

Los difractogramas de rayos X de los materiales fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku D/MAX 2400 con radiación K α de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) del Laboratorio de Cristalografía (Labric) del Departamento de Física de la UFMG.

- **Espectroscopia Raman.**

Las medidas de espectroscopia Raman fueron realizadas a temperatura ambiente en el Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UFMG utilizando como fuente de excitación un láser de Ar⁺ con $\lambda = 532 \text{ nm}$.

- **Espectroscopia de Reflectancia Difusa en la región del UV-Visible.**

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Vis se llevaron a cabo gracias al espectrofotómetro Shimadzu UV 3600 del Laboratorio de Espectroscopia Raman de la UFMG. Para realizar las medidas, se agregaron 5 gotas de acetona en cada porta-muestra que contenía 10 mg de catalizador y se dejó secar. Se usó sulfato de bario como material de referencia, por poseer 100% de reflectancia. Dichas medidas permitieron determinar las propiedades ópticas de los materiales de estudio, mediante el cálculo de la energía de la banda prohibida.

- **Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).**

Por lo general las propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas de los sólidos existen en función de los defectos intrínsecos y/o extrínsecos del material. Se conocen distintos métodos para caracterizar los defectos en un material, sin embargo Resonancia Paramagnética Electrónica (Electron Paramagnetic Resonance - EPR). Es una de las técnicas más usadas en física, química y biología. Su elevado poder para determinar la estructura de los materiales hace posible identificarlos aún en muy bajas concentraciones del orden de 10^{13} a 10^{15} cm^{-3} .

La técnica de EPR se usa en sistemas que posean spin electrónico efectivo como lo son: los iones de metales de transición y de tierras raras; los radicales libres en líquidos o sólidos, los defectos puntuales en sólidos (centros de color o átomos intersticiales) y los sistemas que contengan electrones desapareados. Todos estos tienen en común que son defectos paramagnéticos, siendo esta la principal restricción en el uso de EPR. Un defecto paramagnético puede describirse como un defecto que posee momento magnético angular resultante, tanto momento orbital, como de spin, diferente de cero en presencia de un campo magnético externo [40].

Otra restricción es que el campo magnético estático y el micro-onda o radiofrecuencia deben penetrar el material de tal forma que provoquen transiciones entre los niveles electrónicos de los defectos (los estados de spin). Limitando su aplicación a materiales no metálicos, operando a muy bajas temperaturas para el estudio de materiales bastante conductivos, como por ejemplo, semiconductores con donadores o aceptores superficiales.

Resumiendo, el uso de la técnica de EPR permite analizar defectos extrínsecos e intrínsecos así como su naturaleza química, estados de valencia, localización en la red, simetría local y niveles de energía. Siendo posible obtener toda la información

sobre el Hamiltoniano de spin del defecto en los espectros de EPR. Por tanto, la técnica de EPR está profundamente relacionada con los métodos de la mecánica cuántica.

En este sentido, el operador hamiltoniano describe en términos de auto-estados y niveles de energía, un sistema compuesto de electrones y núcleos, considerando así, no solo las interacciones coulombianas sino también las interacciones que envuelven los momentos orbitales electrónicos, el espín electrónico y los momentos magnéticos nucleares. En principio hay 2 interacciones relevantes en el hamiltoniano de spin: (1) La interacción Zeeman electrónica entre el spin electrónico y un campo magnético externo \mathbf{H} (H_{Ze}) y (2) La interacción hiperfina entre el spin electrónico y los spines nucleares vecinos (H_{HF}).

El momento magnético electrónico μ_e esta dado por la expresión: $\mu_e = -g\beta\mathbf{S}$ Donde β es el magnetón de Bohr; g es una constante adimensional llamada *factor g electrónico* y \mathbf{S} es el momento angular de spin del electrón.

Condición de resonancia: $h\nu = g\beta H$

$$H = H_{Ze} + H_{HF}$$

$$H_{Ze} = -\mu_e \mathbf{H} = g\beta \mathbf{S} \mathbf{H}$$

$$H_{HF} = \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}$$

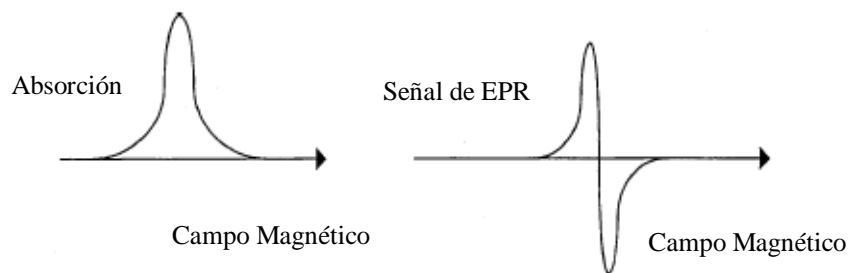
A es el tensor hiperfino, que contiene la magnitud del dipolo magnético nuclear, la distancia relativa al centro de la órbita del electrón desapareado y la orientación con respecto a los ejes cristalinos [48].

Un espectrofotómetro típico de EPR opera a frecuencia fija de 9,5 GHz, variando el campo magnético hasta alcanzar la condición de resonancia, generando la

absorción de energía de micro-ondas por parte del sistema de spines. Para detectar dicha resonancia se usa un campo de modulación, que consiste en una pequeña variación sinodal del campo magnético externo. De esta manera solo se detectan cambios de la absorción, representada por una señal que puede estar expresada en forma de *Gaussiana* o de *Lorentziana* y la modulación hace que dicha señal de absorción sea suministrada por el espectro de EPR como la primera derivada de la absorción (Figura 1).

La resonancia es caracterizada por dos parámetros, el valor de g , calculado con la “condición de resonancia” y la forma de la línea. Además, la señal de EPR es proporcional a la concentración de defectos paramagnéticos en la muestra, lo que hace posible estimar la cantidad de centros paramagnéticos en dicha muestra calibrando el área de la integral de la señal de EPR con una muestra conocida.

Figura 1 Representación de una señal de EPR y su primera derivada..



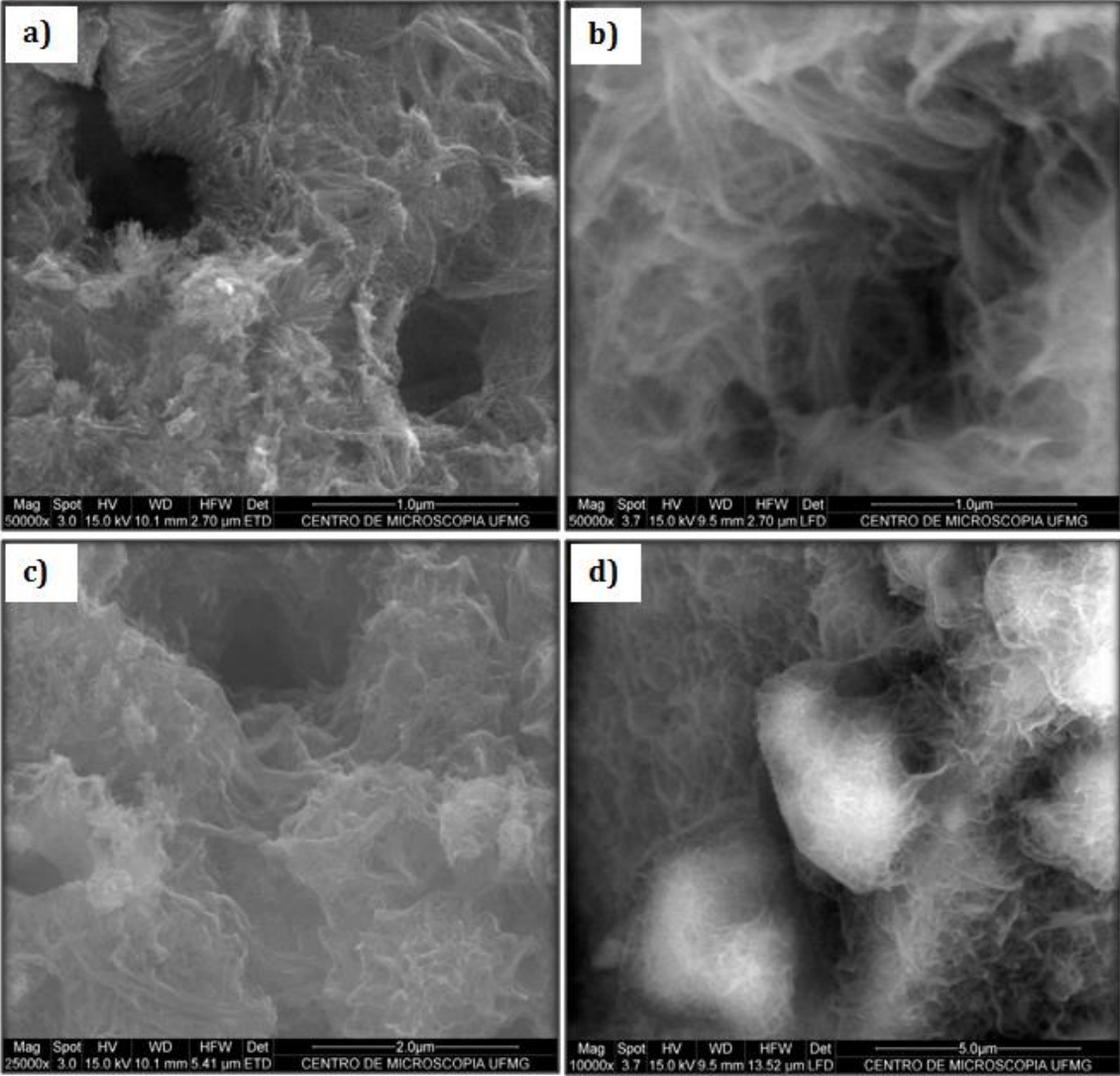
En el presente trabajo, se realizaron medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) usando el espectrofotómetro del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica del departamento de Física de la UFMG. Dichas medidas se desarrollaron variando el campo magnético estático (0 a 800 mT) y manteniendo fija la frecuencia de microondas ($\sim 9,5$ GHz) con que opera la cavidad resonante, una pieza metálica hueca y rectangular donde se colocó el tubo de EPR que contiene la muestra a medir (~ 30 mg de muestra). Dicha cavidad

estaba ubicada sobre un criostato de flujo (OXFORD), de manera que se pudo controlar la temperatura interna de la muestra. Así, la temperatura de la muestra podía variarse en un rango de 4K a 300K; en este caso se llevaron a cabo medidas a baja temperatura con la ayuda de helio líquido.

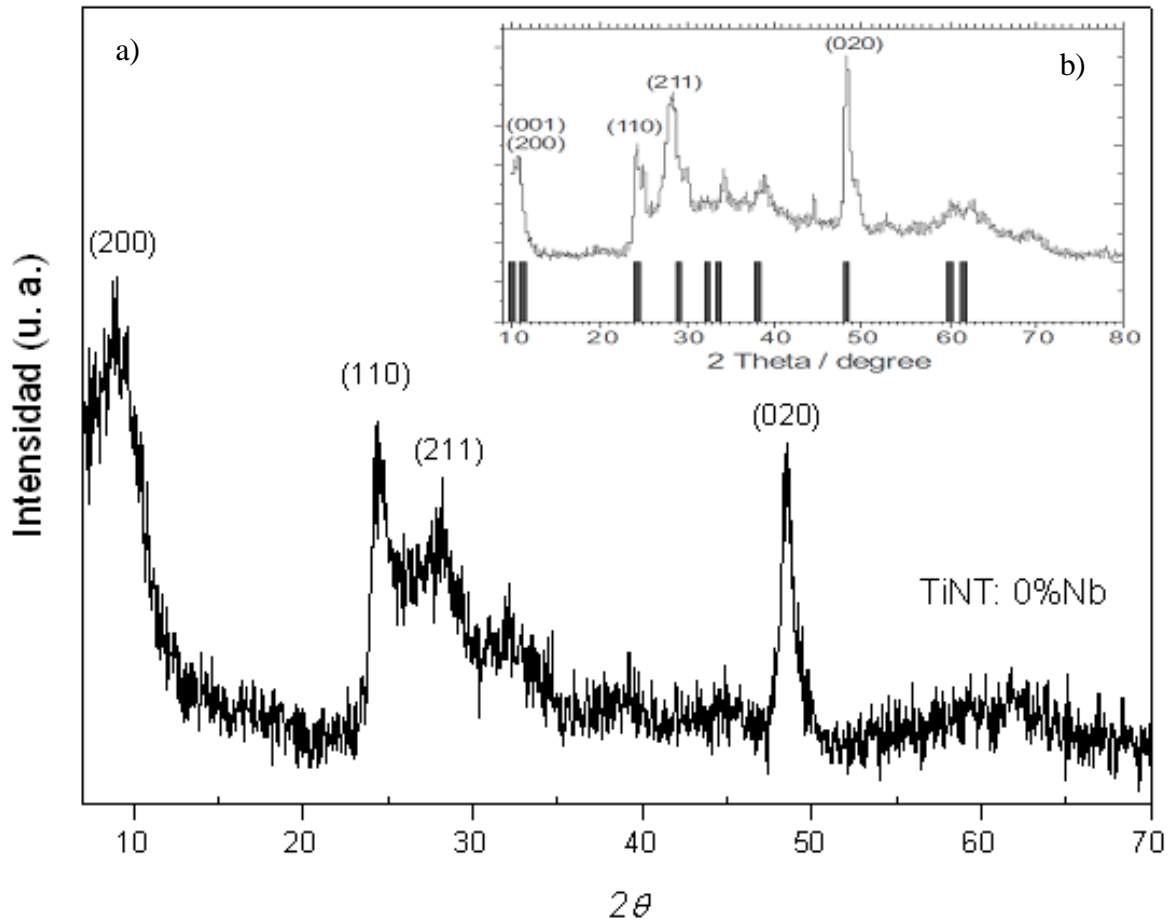
ANEXO M Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por Scanning Electron Microscopy) del nanotubo de titanato puro (a,c), y del nanotubo dopado con 1%Nb (b, d).

TiNT:0%Nb

TiNT:1%N



ANEXO N Patrones de DRX: (a) del nanotubo de titanato puro producido por ruta hidrotermal seguido de intercambio de iónico; (b) de nanotubos de TiO_2 con reflexiones (barras) del ácido trititanico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (inset en la esquina superior derecha).



Fuente: [16]

ANEXO O Información cristalográfica de $H_2Ti_3O_7$ otorgado al nanotubo puro (TiNT: 0%Nb).

Simetría	Parámetros de red [nm]				Reflexiones DRX, 2θ (°)								Ref.
	a	b	c	β									
Monoclínica	1,065	0,375	0,919	105,5°	11	24,4	29	33	38	48,4	60	62	[49]

Fuente: [16]

ANEXO P Valores de energía de banda prohibida de los nanotubos de TiO₂ puros y dopados con Nb, extraídos de la Figura 5.

Muestra	Longitud de Onda (nm)	Energía de brecha (eV)
TiNT: 0%Nb	338,7	3,7
TiNT: 1%Nb	343,1	3,6
TiNT: 5%Nb	356,2	3,5
	334,3	3,7
TiNT: 10%Nb	365,9	3,4
	341,3	3,6

ANEXO Q Porcentajes de degradación de RdB de las experiencias (foto-) catalíticas realizadas, extraídos de las Figuras 9 y 10.

Catalizador	% Degra. con H₂O₂	% Degra. con luz UV
P25 TiO ₂	16	100
TiNT:0%Nb	100	78
TiNT:1%Nb	100	48
TiNT:5%Nb	16	40
TiNT:10%Nb	45	51