



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

***FOTODEGRADACIÓN DE LIGNINA POR CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS M/M\* (M: NT-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NT-CeO<sub>2</sub>, NT-C ; M\*:TiO<sub>2</sub>)***

**Que presenta:**

**I.Q. GLORIA JANNETH LÓPEZ MERCADO**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Ricardo Rangel Segura

Co asesor: M.C. Gabriel Martínez Herrera

Morelia Mich.

Marzo del 2010

---

## ÍNDICE

|                    | Página   |    |
|--------------------|--|----|
| Resumen            | i  |    |
| Abstract           | iii  |    |
| Lista de Figuras   | v  |    |
| Lista de Tablas    | ix   |    |
| Lista de Acrónimos | xii  |    |
| Agradecimientos    | x  |    |
|                    |  |    |
| Capítulo 1         | Introducción                                       | 1  |
| 1.1                | Planteamiento del problema                         | 1  |
| 1.2                | Justificación                                      | 3  |
| 1.3                | Hipótesis  | 6  |
| 1.4                | Objetivos  | 6  |
| 1.4.1              | Objetivo General                                   | 6  |
| 1.4.2              | Objetivo Específico                                | 6  |
|                    |  |    |
| Capítulo 2         | Marco Teórico                                      | 7  |
| 2.1                | Contaminación                                      | 7  |
| 2.1.1              | Contaminación del Agua                             | 7  |
| 2.2                | Fundamentos Teóricos                               | 9  |
| 2.2.1              | Catálisis  | 9  |
| 2.2.2              | Fotocatálisis                                      | 10 |
| 2.2.3              | Bandas de Energía                                  | 15 |
| 2.3                | Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )             | 18 |
| 2.4                | Nanotubos  | 20 |
| 2.4.1              | Óxido de Lantano (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 23 |
| 2.4.2              | Óxido de Cerio (CeO <sub>2</sub> )                 | 24 |
| 2.5                | Sol- Gel   | 25 |

---

|          |       |  |     |
|----------|-------|--|-----|
|          | 2.6   | Antecedentes   | 26  |
| Capítulo | 3     | Metodología  | 32  |
|          | 3.1   | Nanomateriales de TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> y La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 34  |
|          | 3.2   | Síntesis de Nanotubos de CeO <sub>2</sub> y La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 35  |
|          | 3.3   | Síntesis por Impregnación  | 36  |
|          | 3.4   | Caracterización  | 36  |
|          | 3.4.1 | Microscopía electrónica de barrido (SEM)   | 36  |
|          | 3.4.2 | Microscopía electrónica de transmisión (TEM)   | 38  |
|          | 3.4.3 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X(EDAX) o EDS                           | 38  |
|          | 3.4.4 | Difracción de rayos X (XRD)  | 39  |
|          | 3.4.5 | Área Superficial (Método BET)  | 39  |
|          | 3.4.6 | Espectroscopía UV-vis  | 40  |
|          | 3.4.7 | Actividad Fotocatalítica   | 42  |
| Capítulo | 4     | Resultados   | 49  |
|          | 4.1   | Caracterizaciones  | 49  |
|          | 4.1.1 | Difracción de Rayos X  | 49  |
|          | 4.1.2 | SEM  | 55  |
|          | 4.1.3 | EDAX   | 62  |
|          | 4.1.4 | BET  | 70  |
|          | 4.1.5 | TEM  | 72  |
|          | 4.1.6 | Actividad Fotocatalítica   | 78  |
|          | 4.1.7 | Espectroscopía UV-vis  | 92  |
|          |       | Conclusiones   | 97  |
|          |       | Recomendaciones  | 99  |
|          |       | Referencias Bibliográficas   | 100 |
|          |       | Apéndice I   | 105 |
|          |       | Apéndice 2   | 108 |



## RESUMEN

La presente tesis, resume los estudios relativos a la fotodegradación de la molécula de lignina, utilizando catalizadores nanoestructurados constituidos por sistemas de nanotubos /  $\text{TiO}_2$ .

Los sistemas que se propusieron como catalizadores son la titania pura en su fase cristalina anatasa, nanotubos de ceria impregnada sobre la titania, nanotubos de lantana impregnada sobre la titania y, por último, nanotubos de carbono impregnado sobre la titania.

La preparación de los materiales consistió en tres etapas fundamentales, (1) Síntesis de óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) por método sol-gel, a partir de sales precursoras sometidas a un tratamiento térmico a temperaturas de  $450^\circ\text{C}$  para la titania y  $700^\circ\text{C}$  tanto para la ceria como para la lantana, (2) preparación de nanoestructuras por tratamiento hidrotérmico para la formación de nanotubos de ceria y lantana, en presencia de  $\text{NaOH}$  [10M] en una autoclave a  $150^\circ\text{C}$  y un tiempo de 72 h, y (3) obtención de catalizadores por la impregnación de los nanotubos de óxidos sobre la titania, fue realizada a condiciones ambientales. La relación del catalizador al promotor fue de 4:1.

La evolución de los catalizadores durante las etapas de la síntesis, fue analizada por medio de difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónica, donde se observó el cambio morfológico antes y después del tratamiento hidrotérmico, encontrándose una tendencia geométrica cilíndrica. Se determinó que el área superficial obtenida para cada material, no es proporcional a la actividad fotocatalítica; para la espectroscopía de energía dispersada por rayos X, se encontró un material homogéneo y próximo a su estequiometría teórica. Mediante la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM), se verificó la formación de nanotubos para el material de ceria, mientras que para la lantana la transformación a nanotubos no es completa. La eficiencia de los catalizadores fue evaluada en la reacción de fotodegradación de la molécula de Lignina, la cual se monitoreo por medio de un espectrofotómetro de UV- Vis a una longitud de onda de 289nm.

Los porcentajes de degradación, en estudios realizados a temperatura ambiente, fueron variables al comparar el catalizador de titania puro con respecto a los sistemas impregnados. Para el sistema de nanotubos de carbono en titania, se obtuvo una mayor velocidad en la degradación de la lignina de un tiempo inicial hasta los 20 min de reacción, logrando al termino de la reacción (90 min) un 52.5%. La mayor degradación fue para el sistema de nanotubos de lantana impregnada en titania con un valor de 66.9 % en los 90 min de reacción.

Posteriormente con el propósito de optimizar el sistema experimental que logró la mayor degradación de lignina, para el catalizador de lantana impregnada en titania, se propuso un diseño factorial  $3^2$ , tomando como variables de estudio la concentración de catalizador y temperatura en

la reacción. La molécula obtuvo mayor degradación a las condiciones optimas de 0.3 g/100 mL y 25°C, logrando un valor del 95.6%. Con lo que queda demostrada la eficiencia de los sistemas nanoestructurados e impregnados, en la reacción de la fotodegradación de la lignina.

---

## ABSTRACT

This research summarizes the photodegradation studies of lignin molecules by nanotubes impregnated on  $\text{TiO}_2$ . The titania semiconductor is considered a catalyst with outstanding catalytic activity; very stable, nontoxic and nonexpensive and that it's the reason why its widespread use. In recent years, looking to increase their photocatalytic activity have been used some oxides, promoters or even doping with different elements.

The synthesis of our nanotubes/ $\text{TiO}_2$  systems, consisted of three basic stages: (1) synthesis of oxides by means the sol-gel method starting from precursor salts, (2) preparation of nanostructures of ceria and lanthana by hydrothermal treatment in NaOH [10M] presence and using an autoclave at  $150^\circ\text{C}$  for 72 h, and (3) obtaining catalysts by the impregnation of oxide nanostructures on titania. The ratio of catalyst to promoter was 4:1.

The evolution of the catalyst during the synthesis stage was analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. Morphological changes were observed before and after hydrothermal treatment, finding a trend of cylindrical geometry. It was not found surface area proportional to the catalytic activity. By means energy dispersive spectroscopy it was found an homogeneous material and close to their theoretical stoichiometry. We use transmission electronic microscopy (TEM), to verify the formation of nanotubes of ceria and lanthana. The efficiency of catalysts was evaluated in the photodegradation reaction of the lignin molecule, which was monitored by UV-vis spectrophotometer at a wavelength of 289 nm.

The degradation studies demonstrated different rates of reaction when comparing the pure titania catalyst with the impregnated one. The best response, as a function of time, was shown by the carbon nanotubes/titania system, for which it was achieved a 52 percent in 30 min, however for the lanthana/ $\text{TiO}_2$  system was reached a 56.9 percent degradation around 90 minutes. Based on these results, we proposed an optimization study for the lanthana-nanotubes/titania catalyst. Then proposed one factorial

experimental design  $3^2$ , establishing as variables the concentration of catalyst and the reaction temperature. The best degradation profile was obtained with a higher concentration of catalyst and a lower temperature. In that conditions, is more likely to obtain  $\text{OH}^\cdot$  radicals and a higher oxidation potential.

The best degradation profile was found at 0.3 g/100 mL and 25°C, for  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  system, showing an astonishing percent degradation of 95.5% of lignin and demonstrating the efficiency of our proposed systems.

## LISTA DE FIGURAS

|   | Página |
|---|--------|
| Figura 1 Estructura química de la molécula de lignina   | 2      |
| Figura 2 Evolución de plantas de tratamiento de agua instaladas y en operación  | 4      |
| Figura 3 Aguas residuales en industria papelera   | 5      |
| Figura 4 Proceso de la fotocatalisis  | 11     |
| Figura 5 Representación del efecto de pH para titania   | 14     |
| Figura 6 Representación de la energía de los electrones de las bandas de valencia y conducción                        | 16     |
| Figura 7 Partícula de $TiO_2$ fase anatasa  | 17     |
| Figura 8 Semiconductor de tipo N y semiconductor de tipo P  | 18     |
| Figura 9 Estructura cristalina de $TiO_2$ en fase anatasa   | 19     |
| Figura 10 Representación esquemática de la evolución de síntesis y aplicaciones de los nanotubos óxidos               | 20     |
| Figura 11 Diagrama de microscopia de transmisión electrónica de nanotubos de óxidos, obtenido por método hidrotérmico | 21     |
| Figura 12 Esquema de la formación y transformación de nanotubos   | 22     |
| Figura 13 Estructura cristalina de óxido de lantano   | 23     |
| Figura 14 Estructura cristalina de óxido de cerio   | 24     |
| Figura 15 Obtención de nanotubos por el método hidrotérmico   | 29     |
| Figura 16 Obtención de nanotubos, T- tratamiento ácido, L-tratamiento básico  | 30     |
| Figura 17 Diagrama de bloques de la metodología   | 33     |
| Figura 18 Proceso de sol gel  | 34     |
| Figura 19 Microscopio electrónico de barrido Jeol   | 37     |
| Figura 20 Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, XL30 ESEM Philips   | 38     |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 21 | Medición de energía prohibida, $\text{TiO}_2$  | 40 |
| Figura 22 | Representación de regiones UV  | 43 |
| Figura 23 | Diagrama de proceso de actividad fotocatalítica para catalizadores, $\text{TiO}_2$ , NT- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , NT- $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , NT-C/ $\text{TiO}_2$ | 44 |
| Figura 24 | Esquema representativo de la fotodegradación de lignina  | 45 |
| Figura 25 | Diagrama de proceso de actividad fotocatalítica para catalizador, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , con variación de Temperatura y cantidad de catalizador                        | 47 |
| Figura 26 | Difracción de Rayos X de titania a diferentes temperaturas de calcinación  | 50 |
| Figura 27 | Difracción de rayos X de ceria, método sol gel e hidrotérmico  | 52 |
| Figura 28 | Difracción de rayos X de óxido de lantano, método sol gel e hidrotérmico   | 53 |
| Figura 29 | Difracción de rayos x de óxidos impregnados, NT-ceria/ $\text{TiO}_2$ , NT-lantana/ $\text{TiO}_2$ , NT-C/ $\text{TiO}_2$  | 54 |
| Figura 30 | Análisis de microscopía de barrido electrónica, $\text{CeO}_2$   | 56 |
| Figura 31 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, $\text{La}_2\text{O}_3$  | 57 |
| Figura 32 | Análisis de microscopía de barrido electrónica, $\text{TiO}_2$   | 57 |
| Figura 33 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- $\text{CeO}_2$   | 58 |
| Figura 34 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- $\text{La}_2\text{O}_3$  | 59 |
| Figura 35 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- ceria /titania   | 60 |
| Figura 36 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT-C /titania  | 60 |
| Figura 37 | Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- lantana /titania   | 61 |
| Figura 38 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, $\text{TiO}_2$ de un estudio puntual y estudio general.  | 63 |
| Figura 39 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, de nanoestructuras de $\text{CeO}_2$   | 64 |
| Figura 40 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X,  | 65 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 41 | nanoestructuras de $\text{La}_2\text{O}_3$<br>Espectroscopía de energía dispersada por rayos X,<br>impregnación NT- $\text{CeO}_2 / \text{TiO}_2$ | 66 |
| Figura 42 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X,<br>impregnación NT-C / $\text{TiO}_2$   | 67 |
| Figura 43 | Espectroscopía de energía dispersada por rayos X,<br>impregnación NT- $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$                                      | 68 |
| Figura 44 | Representación de área superficial de catalizadores   | 71 |
| Figura 45 | Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-ceria  | 73 |
| Figura 46 | Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-<br>lantana  | 74 |
| Figura 47 | Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-<br>lantana/titania  | 75 |
| Figura 48 | Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-C/<br>titania  | 76 |
| Figura 49 | Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-<br>ceria/ titania   | 77 |
| Figura 50 | Curva de calibración de la lignina  | 78 |
| Figura 51 | Análisis de absorbancia vs longitud de onda de lignina  | 80 |
| Figura 52 | Grafica de absorbancia vs tiempo, degradación de lignina<br>por diversos catalizadores  | 81 |
| Figura 53 | Grafica concentración vs tiempo, degradación de lignina por<br>diversos catalizadores   | 82 |
| Figura 54 | Gráfico de % degradación de lignina vs tiempo, 0.1, 0.2 y<br>0.3 g /100mL de catalizador, NT-lantana / titania                                    | 84 |
| Figura 55 | Gráfico de % degradación de lignina vs tiempo, 0.1 g /100<br>ml de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania                              | 85 |
| Figura 56 | Gráfico de % degradación de lignina vs tiempo, 0.2 g /100<br>ml de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania                              | 86 |
| Figura 57 | Gráfico de % de degradación de lignina vs tiempo, 0.3 g<br>/100 ml de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania                           | 87 |
| Figura 58 | Gráfico de Pareto estandarizado para concentración de   | 88 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
|           | lignina   |     |
| Figura 59 | Gráfico de probabilidad normal para concentración de lignina            | 89  |
| Figura 60 | Gráfico de efectos principales para concentración de lignina            | 90  |
| Figura 61 | Estimación de energía de gap, titania                                   | 93  |
| Figura 62 | Estimación de energía de gap, NT-lantana/titania                        | 93  |
| Figura 63 | Reacción de primer orden, $\text{TiO}_2$                                | 108 |
| Figura 64 | Reacción de primer orden, N-TC/ $\text{TiO}_2$                          | 108 |
| Figura 65 | Reacción de primer orden, NT- $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$               | 109 |
| Figura 66 | Reacción de primer orden, NT- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$      | 109 |
| Figura 67 | Mecanismo propuesto de reacción de la degradación de lignina            | 117 |
| Figura 68 | Patrones de difracción de la estructura cristalina de titania (anatasa) | 118 |
| Figura 69 | Patrones de difracción de la estructura cristalina de titania (rutilo)  | 119 |

## LISTA DE TABLAS

|          |  | Página |
|----------|--|--------|
| Tabla 1  | Caracterización de la corriente de descarga al exterior de la planta del agua residual                           | 3      |
| Tabla 2  | Descripción de área problemática por la contaminación; vía aire, suelo y agua.                                   | 8      |
| Tabla 3  | Diseño de experimentos, variables temperatura y catalizador en reacción catalítica, NT-lantana / titania         | 46     |
| Tabla 4  | Tamaño de partícula por DRX, para fases de $TiO_2$   | 50     |
| Tabla 5  | Valores de cuantificación para materiales puros e impregnados  | 69     |
| Tabla 6  | Medición de área superficial de catalizadores, nano tubos y nano estructuras                                     | 70     |
| Tabla 7  | Degradación de lignina en sistemas de catalizadores; titania, NT-ceria/titania, NT-lantana/titania, NT-C/titania | 83     |
| Tabla 8  | Efectos estimados para la concentración de lignina   | 88     |
| Tabla 9  | Cantidad de $O_2$ absorbido en el agua a diferentes temperaturas   | 92     |
| Tabla 10 | Sales precursoras para la síntesis de materiales, método sol gel   | 104    |
| Tabla 11 | Propiedades de pesos para titania y propóxido de titanio   | 104    |
| Tabla 12 | Propiedades de agente gelificante, etilenglicol  | 105    |
| Tabla 13 | Constantes de velocidad de reacción  | 110    |
| Tabla 14 | Valor de K a diferentes temperaturas   | 111    |

## LISTA DE ACRÓNIMOS

**SEM.** Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

**TEM.** Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)

**XRD.** Difracción de rayos X (X-Ray Difraccction)

**EDAX o EDS.** Espectroscopía por dispersión de energía (Energy Dispersive Spectroscopy)

**NT-ceria.** Nanotubos de ceria

**NT-lantana.** Nanotubos de lantana

**NT-carbono.** Nanotubos de carbono

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A DIOS**

Por darme la oportunidad de existir y vivir esta etapa de mi vida, en la que me ha hecho crecer como profesionista y persona. Gracias por estar presente en cada momento y por sentir la dicha de las personas que me aman....

### **A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**

Por darme la oportunidad de formarme como Maestro en Ciencias en Ingeniería Química mediante la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química.

### **AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA**

Por el apoyo económico recibido para poder realizar los estudios, y así lograr el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Química.

### **CINVESTAV, UNIDAD MERIDA**

Por todas las facilidades brindadas durante mi estancia para el desarrollo de la investigación, así como facilitarme el uso de los equipos.

### **AL Dr. RICARDO RANGEL SEGURA**

Por integrarme a su equipo de trabajo y recibir su apoyo durante el desarrollo de esta investigación, además de brindarme su confianza y conocimientos que fueron fundamentos importantes para la realización de este trabajo.

### **Al Dr. PASCUAL BARTOLO PÉREZ**

Primeramente por darme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación, por brindarme toda su atención, confianza y apoyo. Por las valiosas aportaciones que realizó a este proyecto, pero sobre todo por su muy sincera amistad. Mil gracias.

### **M.C. GABRIEL MARTINEZ**

Por ser tan humano y amigo durante esta etapa de formación, por todo el apoyo y tiempo que brindó a este proyecto.

### **A MIS PROFESORES**

A los Doctores que hicieron participe de mi formación académica, Dr. Rafael Maya Yescas, Dra. Mariana Ramos Estrada, Dr. Horacio González Rodríguez, Dr. Jaime Espino Valencia, Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga, M.C. Rodolfo Ruíz Hernández, Dr. Ricardo Rangel Segura, gracias por la paciencia y atención brindada en cada una de sus clases impartidas. De igual forma agradecer a los Doctores que me brindaron su apoyo fundamental para concluir esta etapa, al Dr. Manuel Arroyo Albiter, Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Medardo Serna González, Dra. Mariana Ramos Estrada, M.C. Rodolfo Ruíz. Y por último al comité tutorial de este trabajo de tesis que es un fundamento importante para concluir esta etapa, al Dr. Horacio, M.C. Rodolfo Ruíz Hernández, M.C. Gabriel Martínez, por su tiempo y apoyo dedicado a la revisión de esta investigación, así como enriquecer con sus conocimientos a este proyecto.

### **MIL GRACIAS A....**

A todas las personas que pusieron su granito de arena durante el desarrollo de esta etapa pero en especial a:

Mary , Jorge, Sra. Roci y Lolita ,por su apoyo, atención y animo ilimitado que recibí durante toda esta etapa, en la cual facilito en mi desempeño.

### **A mis amigos y compañeros:**

M.C. Mayra Pantoja, Ing. Apolo Nambo, Ing. Guillermo Villaseñor, y M.C. Julian López, por su incondicionable amistad surgida desde la licenciatura, por todo su apoyo moral, cariño y tiempo que me han brindado, pero sobre todos por los momentos que hemos pasado y que seguiremos pasando.

M.C. Luz Elena Gomar, Ing. Lourdes Carreón, M.C. Oscar , Ing. Lidia Chávez, Ing. Verónica Cedeño, Ing. Karla Maria Rangel, M.C. Fernando, M.C. Brenda Acosta, M.C. Rigoberto. Gracias por su compañerismo y amistad que me han brindado en este ciclo, por el apoyo, cariño, atención, por tenerme paciencia y mas.....

los quiero y querré siempre , porque los buenos amigos nunca se van!!!

A la gran familia López, que me han cobijado con su amor, apoyo, cariño, alegrías y que me han dado el ejemplo a seguir de nunca rendirse. Especialmente a mi abuela que es la unión y raíz de esta familia, y a mi abuelo que amo que siempre está presente en mi corazón. A las primas y primos que nunca se cansan de apoyarme, escucharme y darme todo lo inalcanzable....

A la familia Mercado por el apoyo y amor que me han brindado en todas las etapas de mi vida.

A la familia López Vargas y López Pérez, por ser parte importante de mi vida y ser mi inspiración en cada momento. A mi hermano Paulo que amo con todo mi corazón, que ha sido mi fortaleza a seguir.

Y a mis mejores amigas Ing. Ana Edith Estrada y Lic. Berenice Quiroz, por ser siempre las mejores.



## CAPITULO I

### 1. Introducción

#### 1.1. Planteamiento del problema

En las últimas décadas, la preocupación por el medio ambiente ha ganado tal interés que gran parte de la investigación que se hace en las diferentes áreas, está destinada a dar solución a los problemas que han surgido debido a la contaminación ambiental. La contaminación del agua reviste gran importancia, pues los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre. Las fuentes más importantes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, son las aguas residuales domésticas e industriales.

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. Más del 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se genera en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles [Fernández- Alba y col.].

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos, contribuye a un consumo sostenible y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo, y de sus ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.

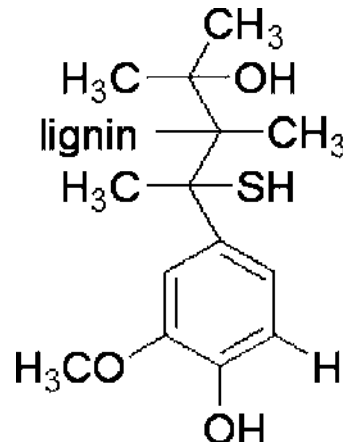


Figura 1. Estructura química de la molécula de lignina

En la Industria papelera, se requieren de grandes cantidades de agua en su proceso, contribuyendo de manera importante la contaminación de la misma. Uno de los componentes del agua residual proveniente de esta fuente, es la lignina; que es un compuesto macromolecular muy complejo y difícil de degradar por su estructura química, [figura 1].

La tabla I, muestra los valores de los parámetros promedio y sus límites normados de una industria de celulosa y papel. Los parámetros como demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO), se ven adversamente afectados por el contenido de la lignina. Estas mediciones nos dan información acerca de las materias orgánicas e inorgánicas en aguas residuales procedentes de esta industria.



Tabla I. Caracterización de la corriente de descarga al exterior de la planta del agua residual [Martínez G.]

| Parámetro             | Valores Mensual                      | Promedio | Valores permisibles NOM-001-SEMARNAT-1996 |
|-----------------------|--------------------------------------|----------|---|
| D.B.O.                | 36 ppm                               |          | 75 ppm                                    |
| D.Q.O.                | 1006 ppm                             |          | Sin establecer                            |
| Temperatura           | 28°C                                 |          | 40°C                                      |
| Grasas y Aceites      | 5 ppm                                |          | 15 ppm                                    |
| Materia Flotante      | Ausente                              |          | Ausente                                   |
| Sólidos Sedimentables | 0 ml/l                               |          | 1 ml/l                                    |
| Sólidos Susp. Tot.    | 120 mg/l                             |          | 75 mg/l                                   |
| Nitrógeno Total       | N.C.                                 |          | 40 ppm                                    |
| Fósforo Total         | N.C.                                 |          | 20 ppm                                    |
| PH                    | 7.8 Unidades                         |          | 5-10 Unidades                             |
| Color                 | 2900 UCPC                            |          | Sin establecer                            |
| Conductividad         | 3550 mmohs/ cm                       |          | 5000 mmohs/cm                             |
| Dureza total          | 640 ppm                              |          | Sin establecer                            |
| Flujo                 | 15500 m <sup>3</sup> /día (179 lt/s) |          |   |

El estudio de la fotodegradación de la lignina, es fundamental para la disminución de valores en los parámetros, tales como, DQO, DBO, color, etc.

### 1.2. Justificación

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos.

La protección y conservación de los recursos naturales, hoy en día es una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bienpreciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje

[Garcés L y col.]. Es por ello que a través del tiempo se ha ido aumentando el número de plantas de tratamiento [Figura 2].

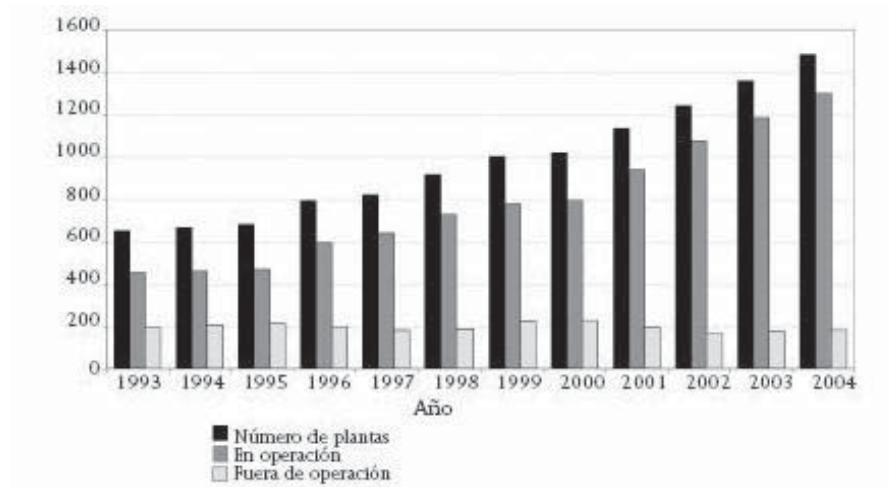


Figura 2. Evolución de plantas de tratamiento de agua instaladas y en operación [Comisión Nacional del Agua, 2004]

El tratamiento del agua residual puede ser un problema muy complejo; esto debido a la gran variedad de químicos que no se eliminan por un método convencional, por estar en concentraciones altas o bien por su naturaleza química; por lo que se requiere realizar investigación para disminuir los componentes químicos orgánicos e inorgánicos.

En el proceso de la producción de papel, se generan importantes impactos ambientales, tales como el elevado consumo del agua, la generación de residuos tanto tóxicos como inertes y el vertido de aguas residuales muy pigmentadas [figura 3].

Estos pigmentos son ocasionados principalmente por la integración de la molécula orgánica llamada lignina; esta molécula representa entre un 20 y 30% del peso de la madera.



Figura 3. Aguas Residuales en Industria Papelera

Es por ello que se ha considerado hacer un estudio para la reducción química de esta molécula, por medio de un tratamiento de oxidación fotocatalítico, ya que este proceso es caracterizado por requerir de un manejo muy simple, utilizando energía solar y/o la radiación de lámparas de luz ultravioleta, y adicionalmente es un proceso viable económicamente.

La incorporación de un material semiconductor como el  $\text{TiO}_2$ , hace más eficiente el proceso fotocatalítico. Lo cual ha sido justificado plenamente mediante estudios previos, en los que la fotodegradación de lignina, aumenta en función de la cantidad de este catalizador [Dahm A., y col., 2004]. Adicionalmente, se ha buscado mejorar la eficiencia de este fotocatalizador mediante la incorporación de óxidos, que se empleen como promotores o soportes. Es este uno de los propósitos de la presente tesis.



## 1.3. Hipótesis

El uso de fotocatalizadores nanoestructurados M/M\* (M: NT-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NT-CeO<sub>2</sub>, NT-C, M\*: TiO<sub>2</sub>) incrementará la eficiencia del TiO<sub>2</sub> en la fotodegradación de lignina.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. General

Estudiar el efecto de la incorporación de materiales óxidos (nanotubos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, o C) como promotores, sobre el TiO<sub>2</sub>, para la fotodegradación de la lignina en presencia de luz UV y determinar el mejor sistema promotor/TiO<sub>2</sub>.

### 1.4.2. Específicos

- I. Relacionar los estudios de propiedades superficiales, realizadas mediante las técnicas de caracterización elegidas, evaluación del área específica, y las propiedades electrónicas (medición la brecha de energía) con la actividad fotocatalítica de los sistemas propuestos para el estudio.
  
- II. Determinar el mejor sistema, en términos de su eficiencia, en el proceso de degradación fotocatalítica de la lignina.



## CAPITULO 2

### 2. Marco teórico

#### 2.1. Contaminación

Los índices de contaminación ambiental van aumentando a través del tiempo, así como sus consecuencias. Principalmente, podemos destacar el cambio climático a nivel mundial; esto se deriva, en gran parte, por los altos niveles de contaminantes producidos por fuentes móviles, industrias, agrícolas, domiciliarias y comerciales; en las que tienen abastecimiento de compuestos no degradables, ya sean químicos o biológicos, mismos que no obtienen un tratamiento adecuado. En la Tabla 2, se hace referencia a los principales problemas sobre las diversas vías de contaminación, así como, las fuentes que participan y contribuyen a emisiones y descargas al medio.

##### 2.1.1. Contaminación del Agua

Las principales fuentes de contaminación del agua, las podemos clasificar en urbanas, industriales y agrícolas; las 2 primeras, pueden tener un tratamiento previo a la descarga, para disminuir el grado de contaminación. La contaminación del agua se da por la incorporación de materias extrañas, como materia orgánica o inorgánica, y residuos industriales. Estos materiales deterioran la calidad del agua, por lo que no puede ser utilizada por la población, agricultura, ni la misma industria.

La lignina es una molécula de alto peso molecular y difícil de degradar, se identifica físicamente por su color característico café; que se aporta a las aguas desechadas después del proceso.



Tabla 2. Descripción de área problemática por la contaminación; vía aire, suelo y agua. [<http://ecb.jrc.it/natprof/newpage3.htm>]

| Índole del problema            | Breve descripción del problema   | Contaminante/ Químico   |
|--------------------------------|--|---|
| <b>Contaminación del Aire</b>  | Emisión de gases de combustión, gases de refinерías mineras, metalúrgicas, industria cementera, parque automotor y otras industrias. | Monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas de plomo y cemento. |
| <b>Contaminación del Agua</b>  | Descarga de efluentes de la minería, industrias textil, química, pesquera, metalurgia y otros  | Metales pesados,, sustancias orgánicas e inorgánicas.   |
| <b>Contaminación de Suelos</b> | Manejo inadecuado de residuos sólidos industriales.<br>Cultivos agrícolas absorben productos contaminantes                           | Diversos compuestos orgánicos e inorgánicos.<br>Partículas de minerales en polvo.<br>Plaguicidas.               |

La molécula de lignina debe tener un medio de tratamiento previo a la incorporación de las aguas que son desechadas, y así haya un decremento en la concentración de está. En la actualidad unos de los tratamientos que se ha estudiado para diversos tipos de contaminantes, es la fotocatalisis obteniendo resultados muy óptimos en su degradación [Liu S y col., 2008]. Este consiste en tener un contacto entre el medio y el catalizador, así como, la incorporación de una energía ya sea interna o externa. Esta energía actuara sobre el material catalítico, dándose así un fenómeno



de absorción, en la que se darán respectivas reacciones obteniendo una fotodegradación de la molécula.

### **2.2. Fundamentos Teóricos**

#### **2.2.1. Catálisis**

La catálisis estudia la habilidad de una sustancia que actúa como catalizador en un sistema específico, esta depende principalmente de su naturaleza química. Por otra parte para la catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie [Fuentes S. y col, 2004].

Otro parámetro cinético de gran importancia es la energía de activación, nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos, pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor. La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella solo puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede ser muy costosa o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual, se requiere de un soporte y/o promotor para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas. El promotor, es aquella sustancia que incorporada a la fase activa en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales, los que



contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad.

Los sólidos catalíticos, poseen en general fuertes cambios interatómicos del tipo iónico o metálico. El oxígeno es fuertemente adsorbido por los metales, de manera tal que se forman compuestos estables.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por su estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica, en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general, la movilidad de los átomos de oxígeno, causa que se formen óxidos no estequiométricos y mezclas de algunos óxidos.

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo se han sugerido varias teorías: La teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares, donde el desplazamiento de electrones se da por la incidencia de una fuente externa. [Fuentes S. y col., 2004]

### **2.2.2 Fotocatálisis**

La fotocatálisis se considera como uno de los métodos más promisorios para el control ambiental, [figura 4]. En general, la fotocatálisis heterogénea tiene sus cimientos en tres áreas: teoría de semiconductores (bandas energéticas, reacciones redox sobre superficies irradiadas, preparación y caracterización de semiconductores), cinética química (transferencia de masa, adsorción, reacción en la fase adsorbida, desorción) y fotoquímica (fotoexcitación, rendimiento cuántico, fotorreactores).

Como ya se ha mencionado la fotocatalisis implica la combinación de luz y catalizador; estos son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química; se emplean materiales que actúen como semiconductores. Existen múltiples de estos, pero el más usado es el dióxido de titanio en forma anatasa; ya que representa una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas.

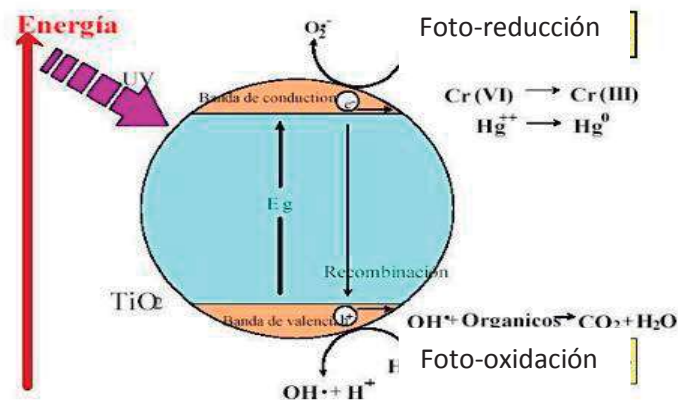


Figura 4. Proceso de la fotocatalisis

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido (heterogénea), a consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor, causando que las bandas de energía se curveen con la forma del campo eléctrico, desde el interior hasta la superficie. Cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par  $e^-/h^+$ ).

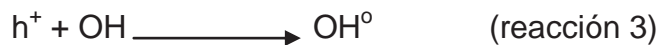
Cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada, se cree que el radical OH es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados. Para el  $TiO_2$ , en forma anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de



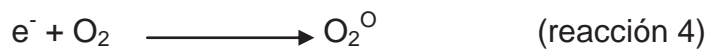
electrones en la banda de conducción y huecos positivos  $h^+$  en la banda de valencia (reacción 1), [Esplugas S. y col., 2002].



En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida (reacción 2) como con grupos  $\text{OH}^-$  (reacción 3) para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\circ$ ).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 4) y peróxido de hidrogeno (reacción 5).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno, generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:





El último término, el radical hidroxilo  $\text{OH}^\bullet$  generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción y desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (reacción 9). [Garcés L., y col.]



Los procesos de fotodegradación, son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes; la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan 1 g/L (a menos que recurran a una etapa previa de dilución).

El pH es un parámetro fundamental para la fotodegradación de la lignina, ya que se ve directamente afectada en la brecha de energía del catalizador, que es la distancia que separa la banda de valencia y la banda de conducción, tal como es señalada en la figura 5 [Mansilla H. y col., 1994].

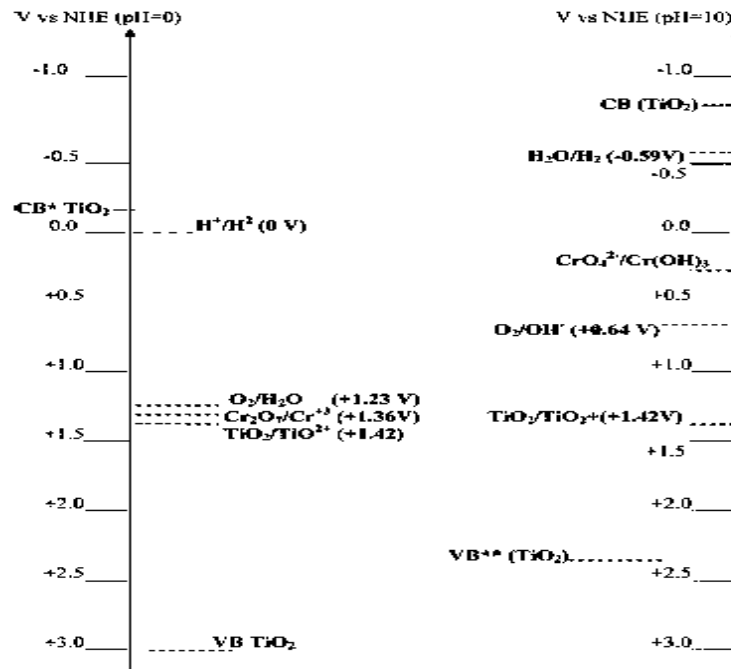


Figura 5. Representación del efecto de pH para titania

La reacción fotocatalítica procede con más facilidad a pH bajo, porque la reacción neta consume protones, pero el uso de condiciones neutras o alcalinas evita la separación.

La viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, permitió a K. Kobayakawa y col. en el año de 1989, estudiar el mecanismo de reacción para la oxidación de la molécula de lignina. El oxígeno es el oxidante más empleado [Dahm A. y col. 2004], ya que es el más barato y no compete con el sustrato en el proceso de adsorción.

El empleo de la fotocatálisis requiere de una fuente de energía que incida un flujo de fotones al catalizador. La energía de un fotón depende de su frecuencia o de su longitud de onda, y viene dada por la siguiente expresión:

$$E = h\nu = h(c/\lambda)$$



donde  $E$  es la energía [ergios],  $\nu$  es la frecuencia [ciclos / segundo],  $h$  la constante de Plank ( $6.6256 \times 10^{-27}$ ) [ergios segundo] y  $c$  es la velocidad de la luz.

La energía absorbida por los átomos, iones o moléculas se disipa rápidamente dentro del material absorbente, normalmente en forma de calor; pero a veces puede ser remitida como energía radiante o puede iniciar reacciones químicas.

Las mediciones realizadas en el transcurso de la reacción, fueron analizadas por valores de la absorbancia. Para tener una relación de absorbancia y concentración del catalizador, se realizó una gráfica de calibración, empleando la ecuación de la ley de Beer. Las desviaciones reales de esta ley, son insignificantes a concentraciones menores de 0.01M. A altas concentraciones, las partículas del soluto quedan tan juntas que se altera su distribución de carga y la capacidad para absorber radiaciones de una determinada longitud de onda.

La ley de Beer es expresada de la siguiente forma:

$$A = ac = -\log T = \log (P_0/P)$$

donde:

$c$ = concentración

$a$ = absorbancia por unidad de concentración y de camino óptico

La forma de estas expresiones indica que la representación gráfica de la absorbancia  $A$ , en función de la concentración  $c$ , es una línea recta de pendiente  $a$ .

### 2.2.3. Bandas de Energía

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso de fotocatalisis heterogénea se da principalmente por una radiación de fotones y un semiconductor para la oxidación

de componentes orgánicos; el semiconductor  $\text{TiO}_2$ , contiene una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía [Anpo M., 1997].

La banda de valencia y la banda de conducción, son interacciones de orbitales moleculares de enlace y antienlace, respectivamente. La banda de valencia, es la energía de los electrones que participan en la unión de los átomos; mientras que la banda de conducción, es la energía que posee los electrones para desligarse de sus átomos [Gil S. y col., 2001].

Un semiconductor, es un material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor. El conductor se caracteriza por tener una corriente, debida al movimiento de las cargas negativas; muchos de los electrones de la banda de valencia se sitúan sobre la banda de conducción, provocando que se superpongan una con otra. Para el caso de un material aislante, la energía de la banda de conducción es mucho mayor que la energía de la banda de valencia, existiendo una brecha entre ellas (*gap*), de modo que, los electrones de la banda de valencia no puedan acceder a la banda de conducción. La brecha (*gap*) de un material semiconductor, localizada entre las bandas de valencia y de conducción, es mucho más pequeña que en el caso del material aislante.

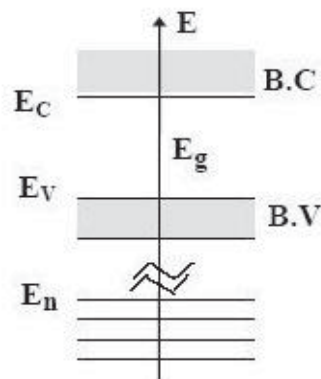


Figura 6. Representación de la energía de los electrones de las bandas de valencia y conducción

Los electrones de los átomos están distribuidos en niveles de energía; los más externos forman parte de la banda de valencia, en la que se puede decir, que es la que determina las propiedades eléctricas y características de un material. Los electrones de la banda de valencia pasan, por excitación provocada por una energía externa, a la banda de conducción; la separación entre estas bandas de energía, y el intercambio de electrones y huecos, dependen de determinados factores intrínsecos del material, tales como el enlace químico, estructura cristalina, etc., y de factores externos, como la temperatura y la concentración de impurezas del material [ Atkins P. y col., 1998].

El fotocatalizador de dióxido de titanio, es un semiconductor tipo n; produce radicales hidroxilo (OH) y el superóxido ( $O^{2-}$ ), mostrado en la figura 7; provocado por la existencia de electrones y ausencia de estos. Estos radicales ocasionan la oxidación y descomposición de materia química orgánica en agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

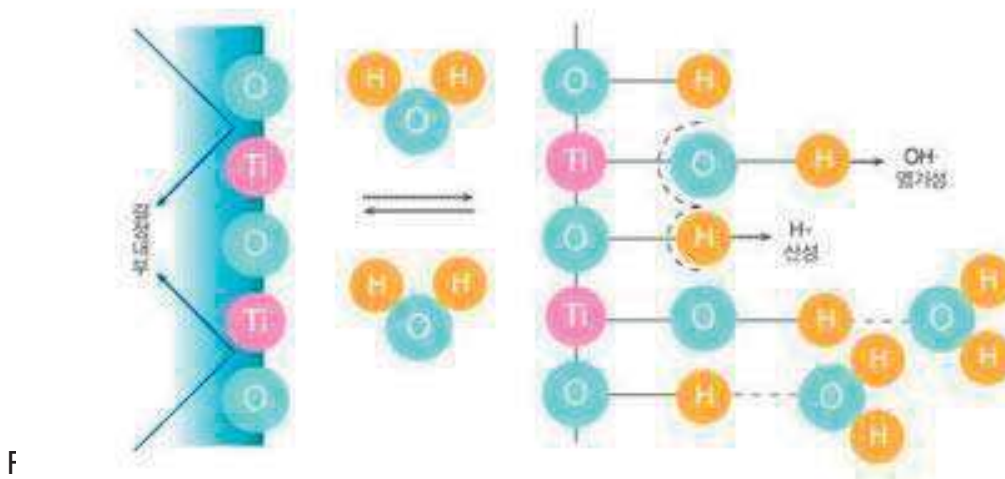


Figura 7. Partícula de dióxido de titanio fase anatasa

El semiconductor tipo n, se le conoce como donador de electrones, ya que tiene un mayor número de electrones que de huecos; por lo que se considera que la banda donadora de energía, tiene un mayor acercamiento a la banda de conducción, mostrado en la figura 8. El  $\text{TiO}_2$  se ha convertido en el catalizador tradicional de una gran variedad de reacciones (degradación de alcanos, alquenos, aromáticos, detergentes y colorantes) debido a su elevada estabilidad y poder oxidante.

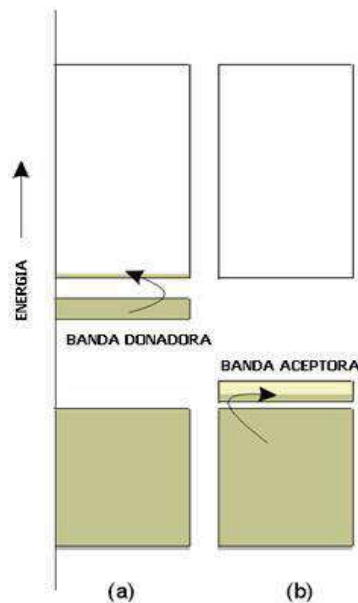


Figura 8. Semiconductor de tipo N (a) y semiconductor de tipo P (b)

### 2.3. Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El  $\text{TiO}_2$  es utilizado en los procesos de oxidación avanzada, se presenta en la naturaleza de varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) mostrada en la figura 9 y brookita (estructura ortorrómbica). Sus fases con mayor producción industrialmente son rutilo y anatasa; se utilizan como pigmentos, catalizadores y en la obtención de materiales cerámicos [Ding Z. y col. 2000].

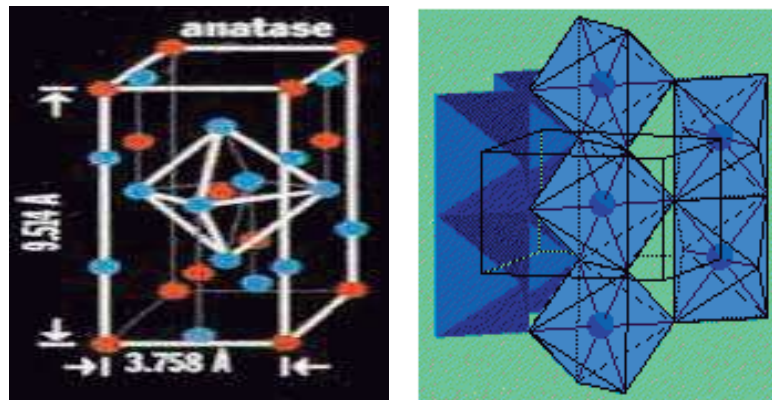


Figura 9. Estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (tetragonal)

La anatasa se puede obtener por medio del método sol-gel, con temperaturas alrededor de  $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ; mientras que el rutilo comienza a generarse a partir de los  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . En la figura 9 se señala la forma cristalina y la distancia interatómica entre el oxígeno y el titanio.

El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado; y por la misma razón, es muy opaco. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV y es un compuesto anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos; se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico. El óxido de titanio de marca comercial Degussa tiene un área superficial de  $55\text{ m}^2/\text{g}$  y tamaño de partícula de  $80\text{ nm}$ . La modificación de estas propiedades se ven influidas por el tratamiento térmico empleado en la síntesis. El efecto de la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , es respecto al valor de la área o la incorporación de otros materiales con diversas tendencias geométricas.

## 2. 4. Nanotubos

Los nanotubos son materiales estudiados ampliamente por varios autores [Tsai C. y col., Zhao D. y col., Chen G. y col.] a través de los años; se han usado diferentes tipos de métodos para su obtención y aplicación, señalados en la figura 10. Los nanotubos tienen ciertas dimensiones características, tales como longitudes grandes (milímetros) y diámetros pequeños (nanómetros).

Una de las contribuciones más importantes del uso de los nanotubos, es que se obtiene una gran área superficial, que es aportada al catalizador, así como la donación de sitios activos.

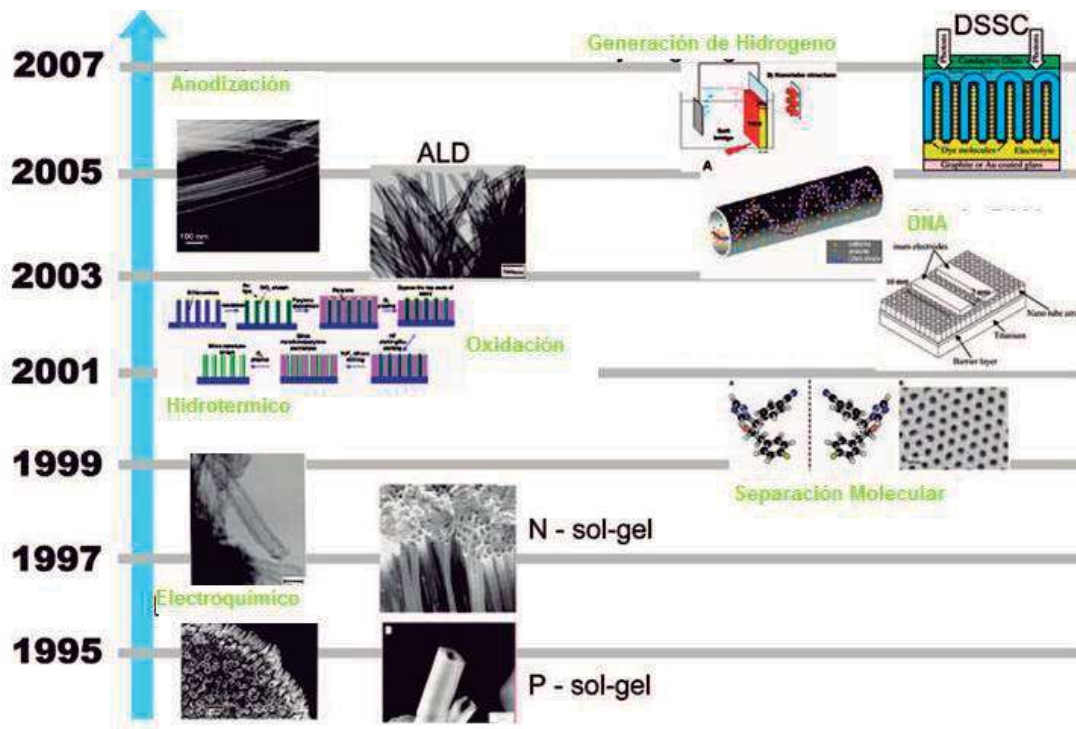


Figura 10. Representación esquemática de la evolución de síntesis (izquierda) y aplicaciones (derecha) de los nanotubos de óxidos.

La formación de nanotubos puede inducirse a través de métodos físicos ó métodos químicos. En nuestro caso elegimos una variante del método químico llamado síntesis hidrotérmico [Tsai C., y col.]. En este método el compuesto se somete a un tratamiento con NaOH (10M) en una autoclave a condiciones determinadas de temperatura y tiempo de reacción. Posteriormente se hace un lavado con HCl o H<sub>2</sub>O para eliminar el Na proveniente de la base, el proceso de formación y transformación es representado esquemáticamente en el figura 12.

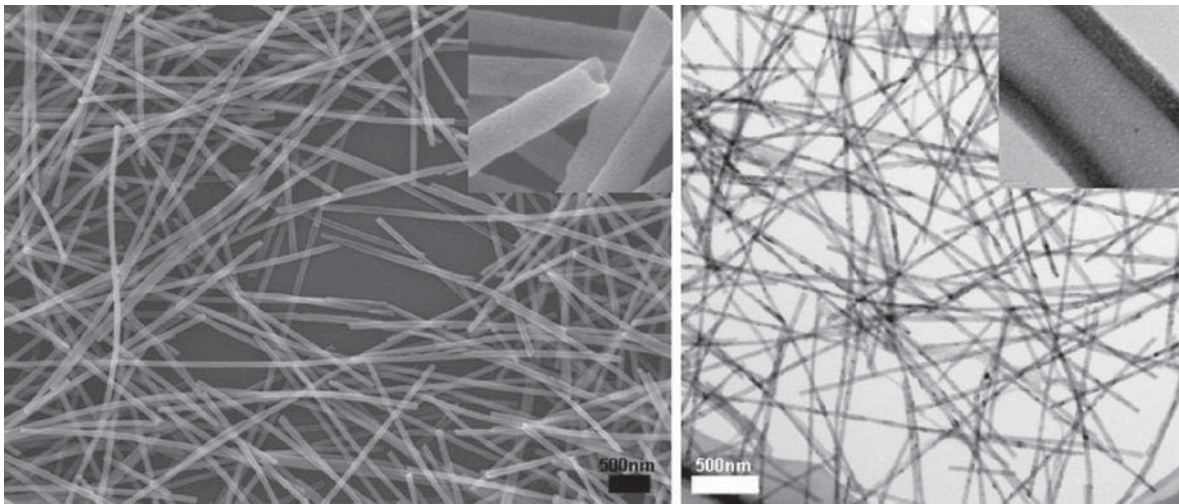


Figura 11. Micrografía de microscopía de transmisión electrónica de nanotubos de óxidos, obtenido por método hidrotérmico [Menzel R. y col., 2006]

La formación de nanotubos puede ocurrir durante el tratamiento o lavado, esto depende de las condiciones de pH. A temperaturas y tiempo prolongado, los nanotubos se forman principalmente en el tratamiento en la autoclave. Por otro lado, cuando no se forman los nanotubos, obtenemos estructuras intermedias, que posteriormente con el paso del lavado pueden formarse. El pH durante el lavado, influye en la formación y porosidad de la estructura; para pH altos obtenemos muy poca porosidad y no hay formación de nanotubos, caso contrario a pH bajos.

En la Figura 12, se representa la formación de los nanotubos inducidos por el tratamiento de NaOH y posteriormente un lavado. Bajo el tratamiento de NaOH, algunos enlaces de Ti-O-Ti son rotos y, así forman Ti-O-Na y Ti-OH.

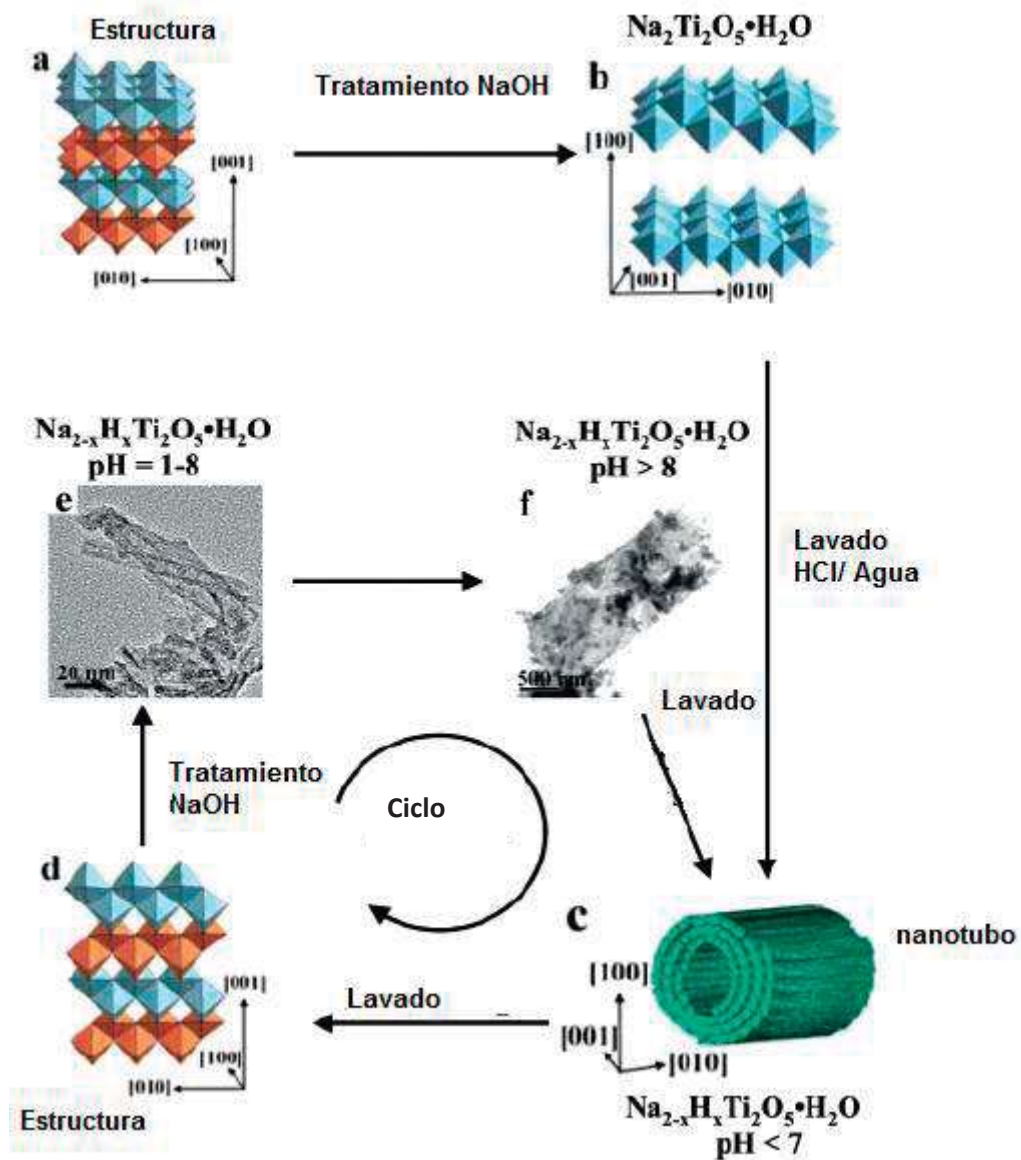


Figura 12. Esquema de la formación y transformación de nanotubos

Posteriormente, el paso del lavado se controla mediante el pH de la solución, (donde se inicia un ciclo obteniéndose nanotubos o estructuras cristalinas), se tiene un rearrreglo de los enlaces de la estructura; retirando así  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ , y obteniendo la formación de nanotubos por la unión de enlaces de Ti-O-Ti que se da por fuerzas electrostáticas. Estas fuerzas hacen que se atraigan o se repelan dependiendo de las cargas. La calcinación de los nanotubos obtenidos después del tratamiento ácido, muestra la fase bien definida, así como la ausencia de Na. [Tsai C y col., 2005]

#### 2.4.1. Óxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

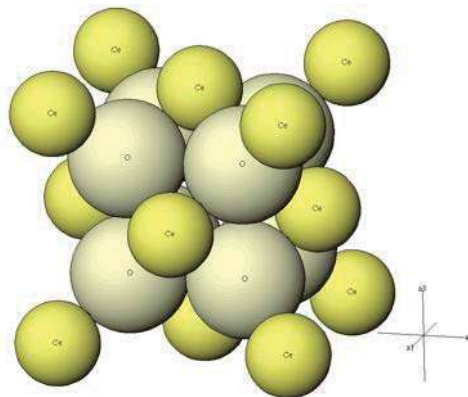


Figura 13. Estructura cristalina de óxido de lantano

El material de lantana presenta una estructura hexagonal (figura 13). Se observa que los átomos que representan al lantano triplican el tamaño al del oxígeno, provocando que la estructura sea compacta.

Los iones de tierras raras ó lantánidos, tienen un empleo muy variable en diversas aplicaciones tecnológicas basadas en la interacción de la luz con la materia. Esto es posible debido a las propiedades de la subcapa parcialmente llena de

electrones  $4f$ , donde se producen transiciones radiactivas en un rango que comprende del visible al cercano infrarrojo. Los electrones  $4f$  están escudados por las subcapas de electrones más externas, aunque menos energéticas  $5s$  y  $5p$ , las cuales evitan que los electrones  $4f$  participen directamente en la formación de enlaces con otros átomos y sean perturbados por la red cristalina.

Esto origina una serie de propiedades que hacen particularmente útiles a los iones de los elementos de tierras raras en matrices amorfas o cristalinas. Sus espectros de absorción y emisión consisten en una serie de líneas, con un ancho espectral muy angosto; sus estados excitados pueden tener tiempos de vida muy largos (del orden de milisegundos) y las transiciones son muy poco perturbadas por la naturaleza del material que hospeda a los iones.

#### 2.4.2. Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )

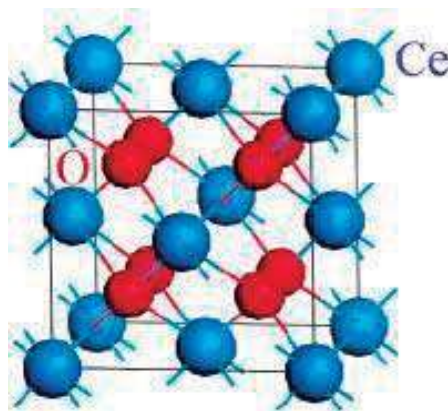


Figura 14. Estructura cristalina de óxido de cerio

El óxido de cerio (IV) presenta una celda unitaria del tipo fluorita cúbica centrada en las caras con los átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 14. La estructura es extremadamente abierta, la fase fluorita tolera un alto nivel de desorden atómico, el cual puede ser introducido ya sea por reducción o por inserción a un elemento dopante.



En la reducción, vacancias y electrones están presentes. Esto da lugar a una gran contribución electrónica a conductividad.

El cerio tiene propiedades de regenerar oxígeno que facilita la oxidación, ya sea del ambiente o del interior.

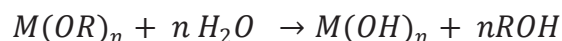
Las aplicaciones del cerio sobre materiales, se relaciona por un potencial de reducción químico, tiene una afinidad ligera por el elemento de oxígeno y sulfuro, y absorción / excitación de las bandas de energía asociadas con una estructura electrónica. Una de sus áreas importantes de aplicación es la catálisis.

El óxido de cerio se puede obtener por la descomposición de algunas sales precursoras, como hidróxido, nitrato, sulfato, carbonato, oxalato, acetato y citrato.

### 2.5. Sol – gel

El proceso sol gel permite la fabricación de materiales con características especiales en su composición y propiedades. Su empleo radica en que necesita menor temperatura en comparación con otros métodos tradicionales. El sol gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y, la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente, durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento. El gel se encogerá expulsando el agua y el solvente. El material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

En el método sol-gel, el metal y alcóxidos son generalmente disueltos en un alcohol (los más usados son el metanol, etanol o iso-propanol), y adicionando agua, causando la hidrólisis.





La reacción de condensación entre los grupos hidróxidos y la reacción total, es representada por la siguiente forma:



La hidrólisis y la condensación son reacciones con desplazamientos nucleofílico, la reactividad de los alcóxido metálicos es dependiente de la carga positiva del metal y de su número de coordinación. Se puede observar que este método permite geles de óxidos mixtos, que se producen fácilmente por la mezcla de sus soluciones de alcóxido antes de la hidrólisis. [Trovarelli A.]

### 2.6. Antecedentes

El proceso de fotocatalisis es un método muy eficiente para la degradación de contaminantes, los más estudiados son grupos aromáticos; las investigaciones realizadas, proponen el uso de radiación UV, obteniendo mejores resultados, que luz solar. Sue W. y colaboradores en el año 2007, estudian sobre el efecto causado en el semiconductor de  $TiO_2$ , de una radiación natural o artificial encontrada en la región UV-vis, cabe mencionar que la longitud de la radiación establecida para varios estudios es de 365 nm.

Se ha estudiado ya por varios años, lo buen fotocatalizador que es el  $TiO_2$ ; es importante establecer, que varios colaboradores se han dado la tarea de estudiar el cambio de su fase cristalina en función de la temperatura de calcinación, para así, favorecer la fotodegradación de contaminantes. Ding Z., y col., en el 2000, determinan la influencia sobre la oxidación del fenol con la fase cristalina predominante del catalizador; por lo que, contemplan que es un factor importante, ya que la fase anatasa tiene una mayor actividad que la rutilo. Obteniendo resultados en el estudio de la fotodegradación de un 90%, logrado en 1 h. El efecto de la temperatura modifica la



contribución de una fase con respecto a otras, ya que cuando la temperatura del material se incrementa, sufre un decremento en la área superficial y el material es más cristalino.

El semiconductor de titania es el material más estudiado, por lo que sus análisis abarcan la fotodegradación de varios contaminantes. En el 2007 Paul T y col., integran resultados mediante el análisis de degradación de agentes antibacteriales, tal como fluoroquinolona. El estudio incluye los dos tipos de estructuras cristalinas de titania; obteniendo una relación de degradación de 43% para la fase anatasa y 5% para la fase rutilo, a las mismas condiciones establecidas en la reacción; este resultado, se debe principalmente al factor de área superficial, que en la estructura cristalina anatasa esta por arriba de la del rutilo; con una relación determinada de 4:1.

Los procesos de la impregnación en materiales son fundamentales para aumentar su estabilidad, actividad, selectividad y/o área superficial; en el año 1994 Papp J., y col., inician un estudio, mediante el análisis de fotodegradación de 1,4, diclorobenceno; impregnando otros óxidos en la estructura de  $\text{TiO}_2$ , tales como  $\text{WO}_3$  ó  $\text{MoO}_3$ , causando impacto en el aumento de la actividad catalítica; la descomposición llega hasta un 60% para ambos compuestos con una concentración de 2.5 mol y 5 mol de catalizador, respectivamente. Por otra parte Liquiang J. y col., en el año 2004, obtienen buenos resultados para la degradación de fenol, usan como medio de catalizador la titania, tanto pura como dopada con Lantana. La concentración inicial con la que se realiza la reacción fue de 0.20 mmol/L de fenol, utilizando así 0.4 g de catalizador. Obtienen como resultado una mayor degradación para el material dopado con una relación de 1:9, lantano-titania. En el año 2007, Jiang X. y col., analizan los métodos de impregnación y técnica de fase de adsorción en la reacción, emplean silica soportada en la titania, para la fotodegradación de naranja de metilo por 60 minutos.



Para la fotodegradación de la molécula de lignina Dahm A. y col., en el 2004, estudian la reacción por medio de la fotocatalisis y fotolisis obteniendo así, buenos resultados con el  $\text{TiO}_2$ , degradando hasta un 80% de lignina para una concentración de 10 g/L de catalizador. Su medio de reacción es en un reactor tipo batch, manteniéndose en contacto con oxígeno, así como radiación de luz UV con una longitud de onda de 350 nm. La mayor intensidad de adsorción de la lignina se observa en una longitud de onda de 280 nm. Mientras tanto, Liu B. y col., en el 2008, estudian el comportamiento de nanotubos de carbono como soporte para el  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa, para la degradación fotocatalítica de componentes orgánicos, tal como el compuesto de naranja de metilo. Se realiza una centrifugación para separar el catalizador de la solución; para así mismo, no afectar en los resultados de las lecturas de concentración del reactivo, empleando un espectrofotómetro UV-Visible. La degradación para el componente de naranja de metilo, tuvo una tendencia a disminuir, hasta a una concentración de 0.73, obtenida en un tiempo de 60 min. Empleando de forma independiente, como medios de catalizador, tanto los nanotubos de carbono y  $\text{TiO}_2$  (Degussa p-25), mostraron valores de concentración de 0.98 y 0.85, respectivamente.

En los estudios que se realizan para la fotodegradación de varios componentes orgánicos e inorgánicos, se contemplan que las variables de concentración del catalizador y temperatura, son fundamentales para el crecimiento o decremento de la actividad catalítica. Dahm A. y col. estudian la fotodegradación de lignina con variación en la cantidad de catalizador de titania a 2, 8, 10 y 12 g/L, observan que a 10g/L se obtiene mayor eficiencia en la degradación de esta molécula. Demeestere K y col., en el 2007, analizan el efecto de la temperatura en los fenómenos de la adsorción-desorción y conversión, durante el proceso de degradación por medio de la fotocatalisis, resultando que a temperaturas mayores la concentración para el compuesto de tricloroetano son valores menos eficientes a los de menor temperatura.

Por otra parte desde los noventas del siglo pasado se ha venido estudiando la síntesis, análisis y aplicación de los nanotubos.

Uno de los métodos más sobresalientes es el método hidrotérmico donde, Tsai C., y col., en el 2005, obtienen la formación de estas nanoestructuras en forma de cilindros; mostradas en la figura 15. Se realiza un tratamiento con NaOH; su medio de reacción fue en una autoclave a condiciones de temperatura de 130°C y tiempo de 24 h; posteriormente se realiza un lavado con HCl o agua, provocando que su pH se neutralice y se de la formación de los nanotubos.

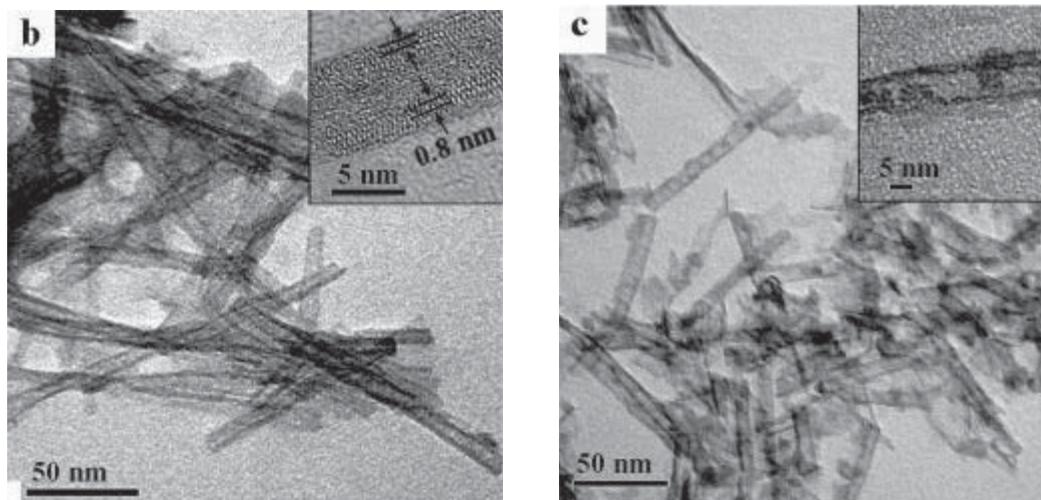


Figura 15. Obtención de nanotubos por el método hidrotérmico.

En el año 2007, Chen G., y colaboradores, obtienen nanotubos de cerio; contribuyendo a la oxidación de CO. La formación de estas nanoestructuras son realizadas por 2 métodos diferentes; estos difieren por las condiciones en la que se llevan a cabo el tratamiento, mostradas en la figura 16.

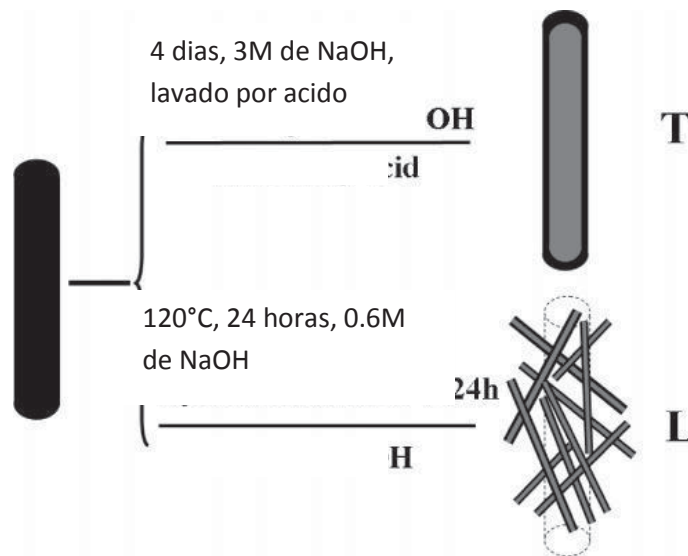


Figura 16. Obtención de Nanotubos, T- tratamiento ácido, L-tratamiento básico.

En uno de los casos se lleva a cabo mediante un medio ácido, en la que prevalecen estructuras de tamaños iguales o semejantes a las del material inicial, ocasionado por la dispersión física; mientras que, en el uso de una base, las nanoestructuras son más pequeñas, esto se debe a las condiciones del tratamiento térmico, provocando la oxidación, para posteriormente generar enlaces rotos e intervenidos por el Na.

Recapitulando los antecedentes que se han tomado en consideración para la investigación, se logra comparar los parámetros de la reacción fotocatalítica, así como los métodos para sintetizar y obtener los materiales en su fase y geometría deseada. Se toma en cuenta que la fase de mayor actividad catalítica para la titania es la anatasa, caracterizada por tener una mayor área superficial; la incorporación de materiales a la titania, modifica el comportamiento de la degradación de los componentes orgánicos, así como la cantidad de catalizador utilizada en la reacción; esto se debe a que existe más interacciones con el flujo de fotones, hasta no llegar a saturarla, ya que evitaría el contacto de fotones con la superficie.



La reacción de la fotodegradación se emplea a condiciones ambientales, ya que a temperaturas altas hay una disminución en la actividad catalítica, esto se ocasiona en gran parte, a que la adsorción de la molécula de oxígeno en agua es menor, y por lo tanto disminuye la formación de radicales OH. La formación de estructuras cilíndricas por medio del método hidrotérmico, consiste en reaccionar el óxido con una concentración de NaOH, en un tiempo estudiado y temperatura específica, logrando la geometría de nanoestructuras huecas.

## CAPITULO 3

### 3. Metodología

En el presente capítulo se mencionan los detalles experimentales utilizados para la preparación de los sistemas en estudio. Adicionalmente se describen brevemente las técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores así como del arreglo experimental empleado para evaluar la actividad fotocatalítica.

En la figura 17 se resume el proceso de síntesis y de análisis de los materiales que se emplearon como catalizadores para la fotodegradación de la lignina. La etapa I, muestra como se obtuvieron los óxidos puros utilizando sales precursoras y se analizaron por DRX, SEM, EDAX, BET.

La etapa 2 consistió en someter a un tratamiento hidrotérmico a los óxidos puros ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y posteriormente se estudiaron sus cambios morfológicos, estructura cristalina, tendencias geométricas; a través de las técnicas de DRX, SEM, EDAX, BET y TEM.

Por último la etapa 3, se refiere a la impregnación del promotor sobre la titania y estos sistemas fueron analizados por medio de las técnicas de DRX, SEM, EDAX, TEM, BET y se midió su actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de lignina.

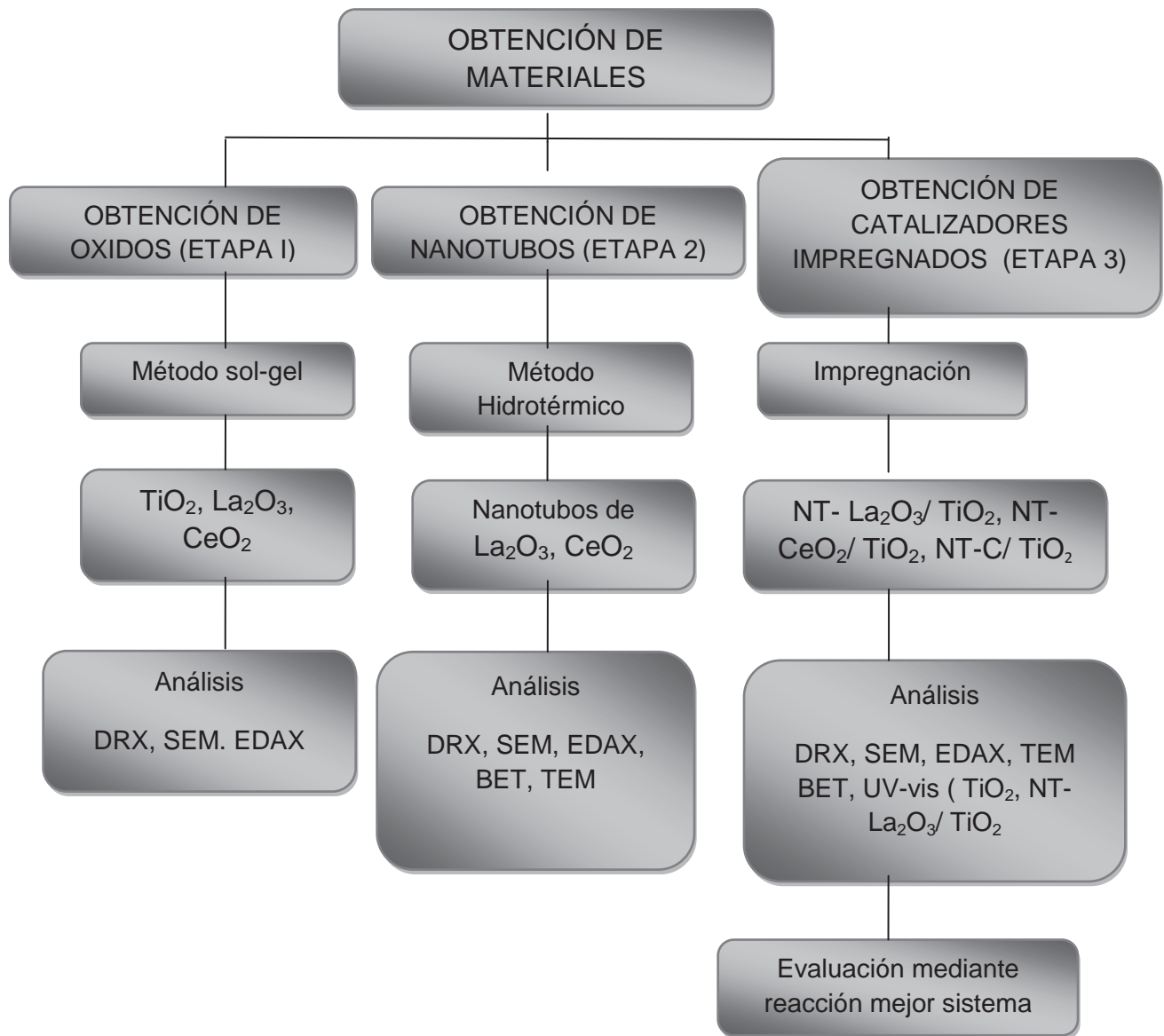


Figura 17. Diagrama de bloques de la metodología

### 3.1. Nanomateriales de $\text{TiO}_2$ , $\text{CeO}_2$ y $\text{La}_2\text{O}_3$

Los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ , fueron obtenidos mediante el método de sol gel, mencionado en el capítulo 2, [Trovarelli A, 2002.]. En la figura 18 muestra los pasos secuenciales del método sol gel, se inició hidrolizando con agua destilada la sal precursora respectiva para cada material a obtener; Propóxido de Titanio, Acetato de Cerio y Nitrato de Lantano [Deganello F. y col., 2002]. Se llevó a una agitación continua durante 4 horas, a una temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$ .



Figura 18. Proceso de sol gel

Por otra parte, se tomó un agente gelificante, en este caso, etilenglicol [Deganello F. y col., 2002]; se llevó a un mezclado continuo con la sal precursora, para así mismo,

obtener una solución homogénea. Las condiciones a las que se llevó la formación del gel, es a temperatura constante de 80 °C. En el apéndice I se resumieron los cálculos realizados a fin de llevar a cabo la síntesis de los compuestos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Es importante que el material se encuentre libre de humedad, por lo que, el gel obtenido después del envejecimiento, se secó a una temperatura de 80° C, por 24 horas. Al término del secado, se pasó a un medio de calcinación, en el que se retiraron los compuestos orgánicos no deseados.

Debido a que se conoce con antelación la fase cristalina requerida, se realizaron estudios de optimización para determinar la temperatura que permitiera obtener esa fase, tomando en consideración encontrar un valor de área razonablemente alto.

### **3.2. Síntesis de Nanotubos de $\text{CeO}_2$ y $\text{La}_2\text{O}_3$**

Para la síntesis de nanoestructuras (nanotubos), se realizó un tratamiento hidrotérmico [Tsai C., y col., en el 2005]. En la que da formación de estas nanoestructuras, se requirió determinar ciertas variables; tales como el pH, tiempo y temperatura de tratamiento. Lo que repercutiría en las propiedades electrónicas y estructurales del material obtenido. Las condiciones óptimas de la síntesis de nanotubos por medio del método hidrotérmico, se obtuvieron mediante un estudio anterior, [Acosta, B., y col., 2009]; en el cual, fue utilizado un microreactor de acero inoxidable recubierto de teflón; en presencia tanto de la muestra ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), como de hidróxido de sodio con una concentración de 10 M [Menzel R., y col.]. Posteriormente, se introdujo a una estufa a temperatura controlada de 150°C por un tiempo de 72 h. Las muestras obtenidas, posteriores al tratamiento hidrotérmico, fueron lavadas con agua hasta neutralizar su pH, y así mismo se retiró el alto contenido de las partículas de Na e hidróxido. Para retirar la humedad de las muestras, se realizó un secado por 12 horas a 110°C. Para mejorar las propiedades de los materiales, se llevó a una calcinación a una temperatura de 700°C.

### 3.3. Síntesis por Impregnación

La obtención de los materiales de óxidos impregnados sobre el  $\text{TiO}_2$ , se realizaron a condiciones ambientales por un tiempo de 2 h de agitación continua. Es importante que el material cuente con una buena dispersión, por lo que se aplicó un baño ultrasónico [Liu B., y col. 2008] a los sistemas de nanotubos. Mientras que la fase activa del catalizador se agregó sobre una solución de 20 mL de alcohol isopropílico. Posteriormente, estos se pusieron en contacto, con una relación de la fase activa y el promotor de 1:4, respectivamente. Por último se retiró la humedad por medio de un secado a  $60^\circ\text{C}$ .

### 3.4. Caracterización

Se realizaron análisis mediante diversas técnicas de espectroscopias, las que nos proporcionaron información para obtener el sondeo a nivel molecular de los catalizadores y reacciones catalíticas. A continuación, se expusieron las diferentes técnicas empleadas en la presente tesis y se describieron las condiciones experimentales utilizadas para cada técnica en particular.

#### 3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis se obtuvo mediante el microscopio JEOL modelo JSM 5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoNoran, modelo SuperDry II. Con un voltaje de 25 kV se utilizó un filamento de tungsteno. La presión del equipo fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

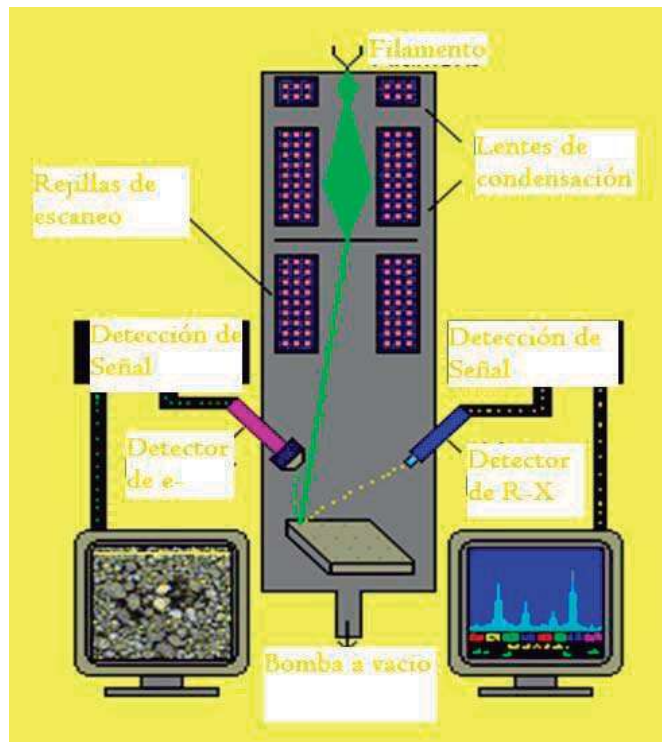


Figura 19. Microscopio electrónico de barrido JEOL

Se tomó una porción pequeña de muestra la que se colocó sobre una cinta de C, previamente adherida al portamuestra. Se realizaron los análisis empleando tres magnificaciones diferentes a las muestras. Por medio de este análisis, se obtuvieron microfotografías, en las que se aprecia la superficie de los materiales sintetizados, así como la morfología de los diferentes cambios apreciados a través del tratamiento de síntesis respectivo.

El SEM exploró la superficie de la imagen punto por punto. Este tipo de microscopio, es muy útil porque produce imágenes bidimensionales de la superficie del objeto.

### 3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó un microscopio marca JEOL modelo 2010. Se colocó una muestra, la cual fue previamente diluida en alcohol isopropílico para posteriormente ser distribuida por un baño ultrasónico y se colocó una pequeña cantidad sobre una rejilla de cobre. En este estudio, se pudo integrar información sobre la morfología a nivel nanométrico, distribución de las especies depositadas, así como el arreglo cristalino de los átomos.

### 3.4.3. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X(EDAX) o EDS

La técnica de EDAX se realizó en un equipo XL30 ESEM Philips. En esta técnica se obtuvieron espectros, de las especies involucradas en los compuestos (alguna impureza, en la que se vea afectada la actividad fotocatalítica), la composición química, así como la homogeneidad del material. Los espectros se obtuvieron por medio de un bombardeo de energía 25 keV. Las características del equipo, fueron las mismas en donde se determinó el análisis de microscopio electrónico de barrido.

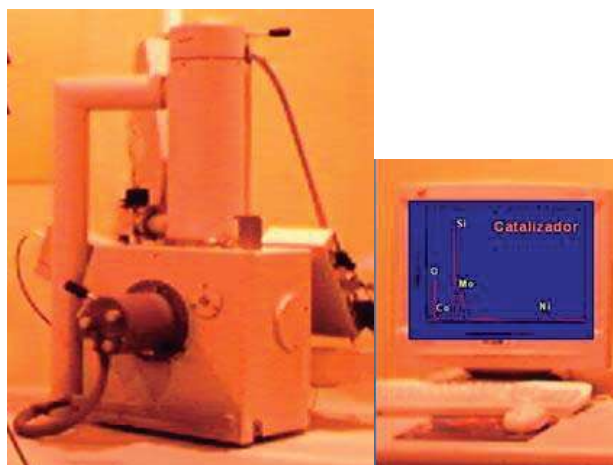


Figura 20. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, XL30 ESEM Philips

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

La aplicación fundamental de la técnica de difracción de rayos X, es que permitió identificar las fases cristalinas correspondientes a cada estructura. Adicionalmente, fue posible determinar de manera indirecta el tamaño de los cristalitos a través de la ecuación de Scherrer, que se representa de la siguiente manera:

$$D = k\lambda / [W \cos(\theta)]$$

donde  $k$  es una constante igual a 1,  $\lambda$  es la radiación de  $\text{CuK}\alpha$  de valor a  $1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta$  es el ángulo de difracción (grados), y  $W$  es el valor del ancho del pico a la mitad de su altura (grados).

El estudio se analizó en un difractómetro de rayos X, Philips modelo X Pert; las condiciones en la que se realizó esta técnica fue a un tamaño de paso de 0.02 grados en un intervalo de 10- 90° ( $2\theta$ ).

#### 3.4.5. Área Superficial (Método BET)

El método de adsorción de BET, es el más utilizado para la determinación del área superficial de los materiales. El equipo que se utilizó es de marca Micromeritics Gemini 2360, se empleó nitrógeno líquido como medio de enfriamiento. Las muestras fueron introducidas en un baño de Nitrógeno a su temperatura de ebullición normal de -195.8°C, a presiones inferiores a 1 atm, se obtuvo como resultado la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller.

$$P / V(P_0 - P) = (1 / V_m C) + [(C - 1) / V_m C] \cdot (P / P_0)$$

Donde:

$P_0$  = Presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe

$C$ = Constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda capa y subsecuentes capas.

$V$ = Volumen del gas adsorbido.

$V_m$ = Volumen adsorbido cuando hay una capa mono molecular completa.

$P$ = Presión del gas en equilibrio con la superficie.

### 3.4.6. Espectroscopía UV-vis

Se realizaron a los sistemas de referencia (titania) y al de mayor actividad fotocatalítica; mediciones en las que se obtuvieron los valores de energía prohibida (brecha o *gap*), con el fin de observar si hay desplazamiento en alguno de los catalizadores.

Un factor importante para el aumento de actividad, se dio por medio de la fotoexcitación de electrones entre las bandas de valencia y de conducción. La probabilidad y velocidad de la transferencia de electrones y huecos, dependió de la posición respectiva de la banda de energía prohibida (brecha o *gap*) y el nivel de potencial de reducción de las especies adsorbidas. En la figura 21, se puede observar la energía prohibida para cada material, la titania posee un valor de 3.2 eV.

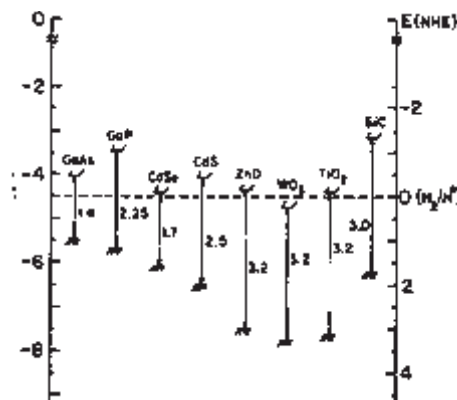


Figura 21. Medición de energía prohibida,  $\text{TiO}_2$

Para que se obtuvieran los valores mediante esta técnica el equipo se operó en modo de reflectancia difusa. La reflectancia difusa, tuvo lugar en todas las direcciones de la superficie, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predominó cuando la superficie reflectante del material fue débilmente absorbente a la longitud de onda incidente y la penetración de la radiación fue grande en relación a la longitud de onda. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asumió que la radiación que incidió en un medio dispersante, sufrió simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación se reflejó puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$ . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk se describió mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

donde  $R$  es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

El análisis realizado a los catalizadores, se obtuvieron en unidades de absorbancia, los cuales se requirió realizar la conversión a unidades de KM.

La ecuación de energía se expresa:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  representa la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda donde se detectó la absorbancia; esta expresión se utilizó para poder ajustar los espectros de absorbancia y con esto se obtuvieron unidades de eV y no de nm, en lo que respecta al eje de las abscisas. En el eje de las ordenadas, donde se tuvieron unidades arbitrarias que se hizo referencia a la intensidad del espectro de absorbancia,

fue necesario cambiar a unidades de KM, que se encontraron relacionados con el modelo difusa. Siguiendo la relación:

$$KM = \frac{[Exf(R_\alpha)]^2}{\lambda}$$

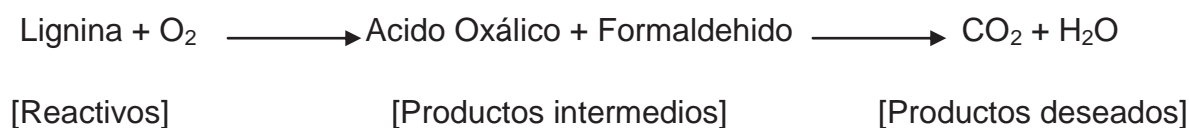
donde  $f(R_\alpha)$  es la función de KM, mencionada anteriormente. A raíz de las ecuaciones anteriores fue posible obtener el espectro y el valor de la energía de la brecha prohibida o *gap*.

#### 3.4.7. Actividad fotocatalítica

Esta fue la prueba más importante, dado que a través de ella se determinó la eficiencia de los catalizadores propuestos. Se empleó la fotocatálisis como una herramienta de degradación para el tratamiento de lignina. Esta molécula se involucra en el proceso de obtención de papel, usando grandes cantidades de agua y generando líquidos residuales con elevada carga orgánica, color y alta toxicidad.

Para el uso de la fotocatálisis como tratamiento fue necesario segregarse aquella corriente del efluente que presentó una mayor resistencia al tratamiento secundario convencional. La corriente más tóxica o de mayor color (lignina) debió tratarse en forma separada antes de mezclarla con el efluente de salida total, para que los volúmenes a tratar fueran adecuados para el tratamiento fotocatalítico.

Un estudio previo que se realizó sobre la fotodegradación de la lignina [Kobayakama y col. 1989], propusieron y analizaron el mecanismo de reacción, obtuvieron la oxidación parcial como productos intermedios y posteriormente la oxidación total, son mostradas en la siguiente reacción:



En algunos casos, la degradación parcial del contaminante pudo ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

Durante el sistema de fotocatalisis se uso una energía de lámpara de luz UV a una Longitud de onda de 365nm, esta longitud se encontró dentro de la región UV-A, cercana a la región Visible [figura 22].

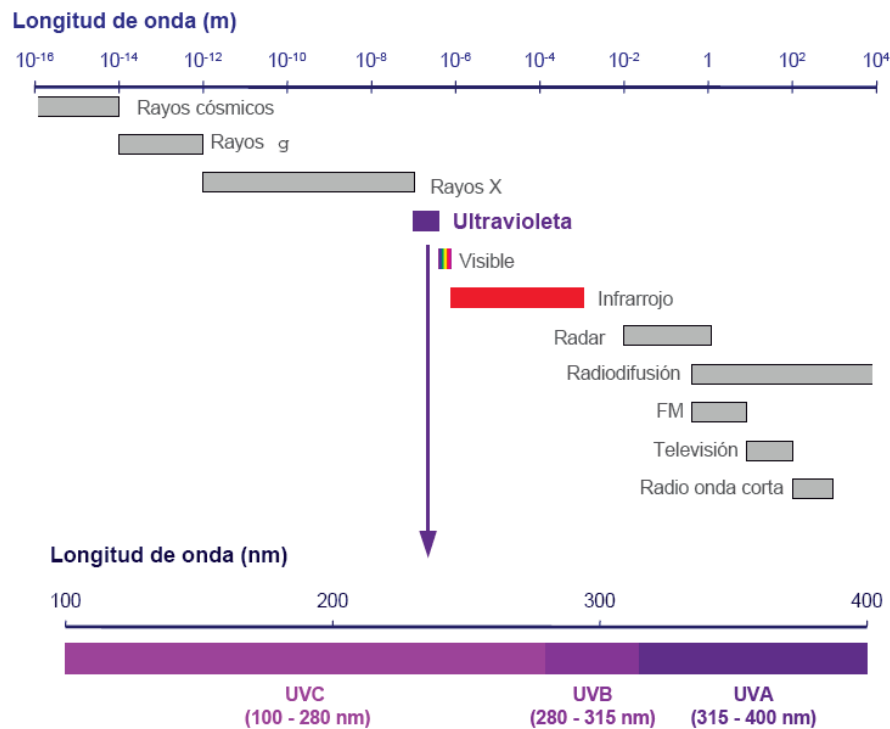


Figura 22. Representación de regiones de UV

La figura 23 representa los pasos secuenciales principales que se llevó a cabo la fotodegradación de la lignina, por medio de los diversos sistemas impregnados y el de referencia (titania). Los pasos fueron divididos en la adaptación del equipo, preparación del reactivo, tipo de catalizadores y evaluación de la reacción.

Las condiciones en las que se evaluó tal proceso, fueron realizadas a condiciones ambientales.

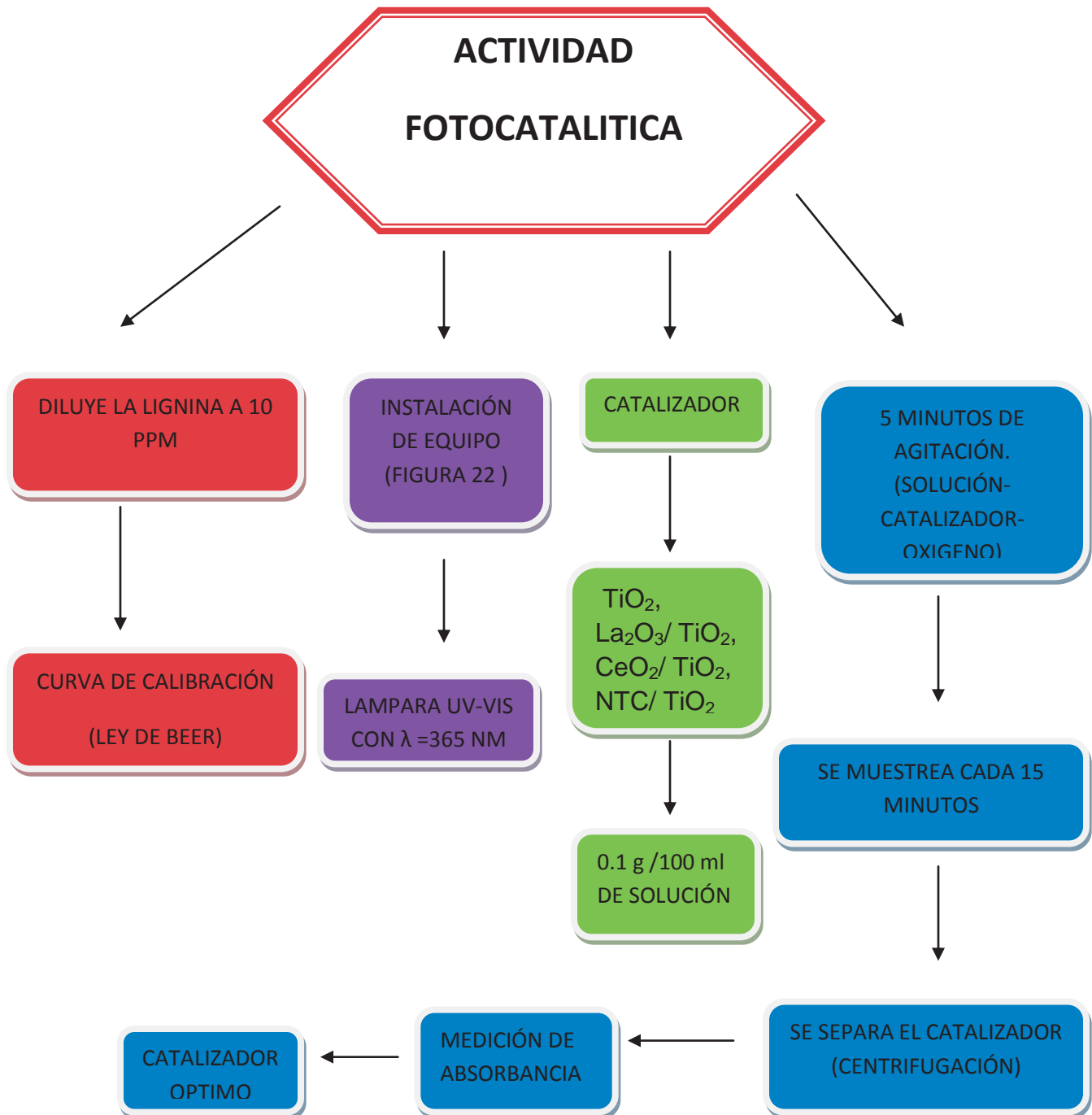


Figura 23. Diagrama de proceso de actividad fotocatalítica para catalizadores,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NTC}/\text{TiO}_2$

La instalación del equipo (Figura 24) fue conformada por una lámpara externa al reactor, se utilizó una longitud de onda de 365 nm; esta longitud de onda se localiza cerca de la región visible. El reactor fue cargado con el sistema de catalizador que se propuso en el capítulo I, así como los reactivos que participaron en la reacción; se mantuvo una agitación constante a 60 rpm. Se dejó durante 5 minutos agitando la solución-catalizador-oxígeno, se obtuvo una buena distribución de ellos, además de que se generó un exceso de oxígeno. Posteriormente se inició la reacción a causa de los fotones absorbidos en la solución, causó y liberó radicales  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2^-$ , esto se debió a las reacciones consecutivas que ya fueron explicadas en capítulo 2. A continuación se llevó a cabo la degradación de la lignina, de acuerdo al mecanismo de reacción que se propuso el apéndice 2. Por último, se realizó un muestreo cada 15 minutos, en el que se efectuó la medición de absorbancia y así, posteriormente se obtuvo la concentración final de la lignina para cada catalizador y finalmente se encontró el mejor sistema promotor / fase activa.

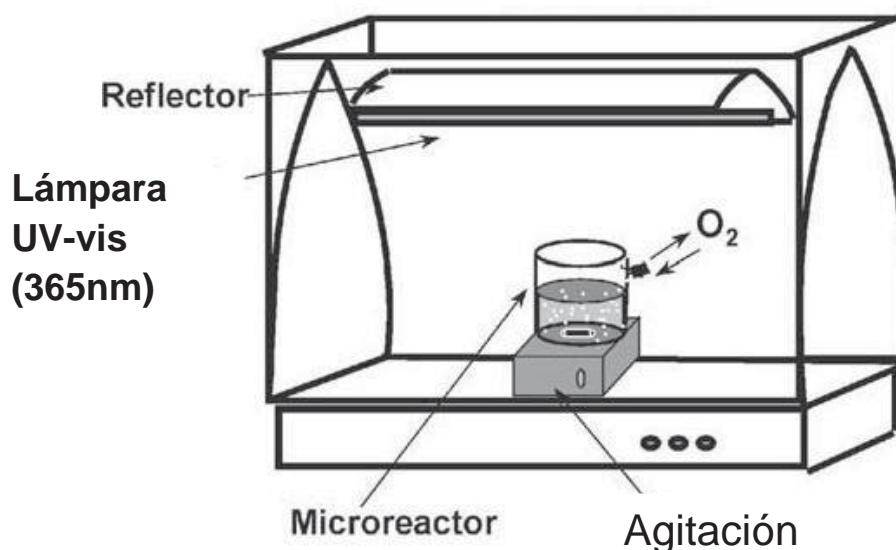


Figura 24. Esquema representativo de la fotodegradación de lignina

Una vez que se analizó los resultados de todos los sistemas, se propuso realizar un diseño experimental  $3^2$ , teniendo un rearrreglo factorial de dos factores involucrados temperatura y concentración de catalizador, cada uno posee tres niveles (alto, intermedio y bajo). Por lo que el total de combinaciones fueron de 9 tratamientos. Este análisis se diseñó con el efecto de que fuera optimizado nuestro sistema y se encontraran las mejores condiciones para que ocurriera la fotodegradación. Ver en la tabla 3 las corridas del procedimiento experimental que es mostrado en la figura 25.

En la tabla 3 se presenta el diseño factorial, con las condiciones que representó cada experimento a estudiar, se determinó las condiciones de reacción fotocatalítica en las que fueron ajustadas para el mejor sistema de catalizador promotor /titania.

Tabla 3. Diseño de experimentos, variables temperatura y catalizador en reacción catalítica, NT-lantana /titania

| Corrida | Temperatura | Catalizador |
|---------|-------------|-------------|
| 1       | 25          | 0.1         |
| 2       | 40          | 0.1         |
| 3       | 60          | 0.1         |
| 4       | 25          | 0.2         |
| 5       | 40          | 0.2         |
| 6       | 60          | 0.2         |
| 7       | 25          | 0.3         |
| 8       | 40          | 0.3         |
| 9       | 60          | 0.3         |

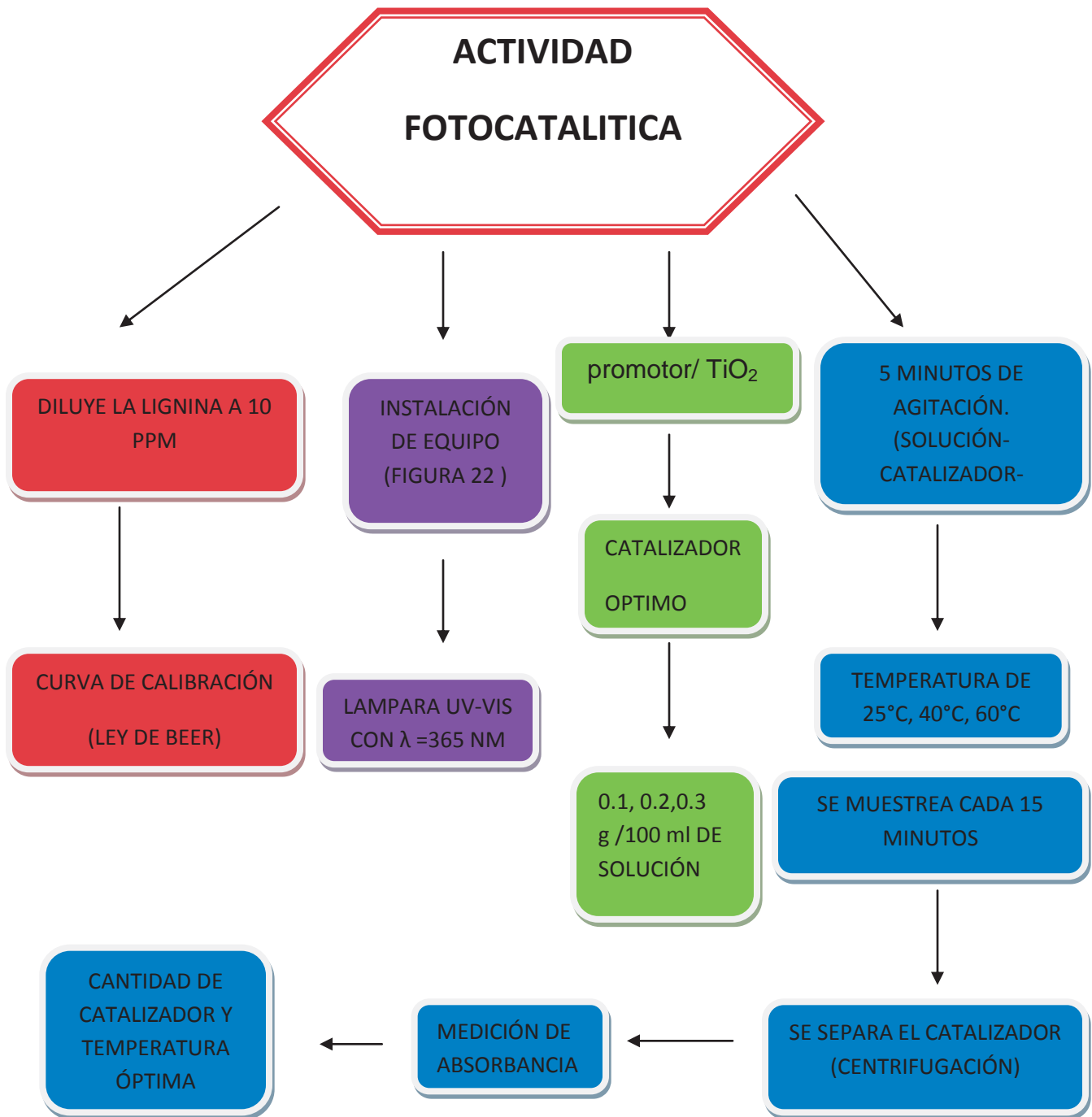


Figura 25. Diagrama de proceso de actividad fotocatalítica para catalizador, promotor/ $\text{TiO}_2$ , con variación de temperatura y cantidad de catalizador.



En la figura 25, se mostraron los pasos que se realizaron para el análisis fotocatalítico. La instalación del equipo, las condiciones de la concentración del reactivo, así como del proceso de muestreo y medición de absorbancia, fueron las mismas que se propusieron en la figura 23. La variación de este diagrama, fue utilizar el catalizador más eficiente y optimizar sus condiciones [tabla 3] en la reacción para una mayor mineralización del compuesto.



## CAPITULO 4

### 4. Resultados

#### 4.1. Caracterización

##### 4.1.1. Difracción de Rayos X

Como ya se mencionó anteriormente en el capítulo 2, el  $\text{TiO}_2$  pudo cristalizar en alguna de las tres fases cristalinas estudiadas y mencionadas en la sección de antecedentes del capítulo 2; la fase de mayor actividad catalítica fue la fase anatasa, la cual presentó la mayor capacidad de foto adsorción por el oxígeno molecular y sus formas ionizadas, así como la recombinación de pares hueco-electrón [Garcés L. y col., 1994]. En base a ello, se planteó un estudio de optimización con respecto a la síntesis de este compuesto que se encontró a las mejores condiciones de temperatura, a la cual se pudo potenciar la obtención de la fase anatasa (figura 26).

La fase anatasa fue encontrada en un intervalo de temperaturas aplicada en la síntesis; en la cual se propusieron temperaturas de calcinación de 350, 450 y 550°C. Se observó que la anatasa prevaleció a un intervalo de temperatura entre 550°C y 450°C, aproximadamente. Sin embargo, un factor importante de las condiciones en el tratamiento térmico fue la obtención de una área superficial mayor; por lo que se buscaron las condiciones de síntesis para que el material contuviera la mayor proporción de la fase anatasa combinada con un valor de área relativamente grande. Es así, que se encontró que la temperatura de calcinación óptima fue la de 450°C. La técnica que nos permitió seguir esta evolución fue la difracción de rayos X, cuyos espectros se presentan en la figura 26, y que se indexó usando la base de datos ICSD 2005 (ver apéndice III).

Oxido de Titanio. 350°C, 450°C, 550°C, sol gel

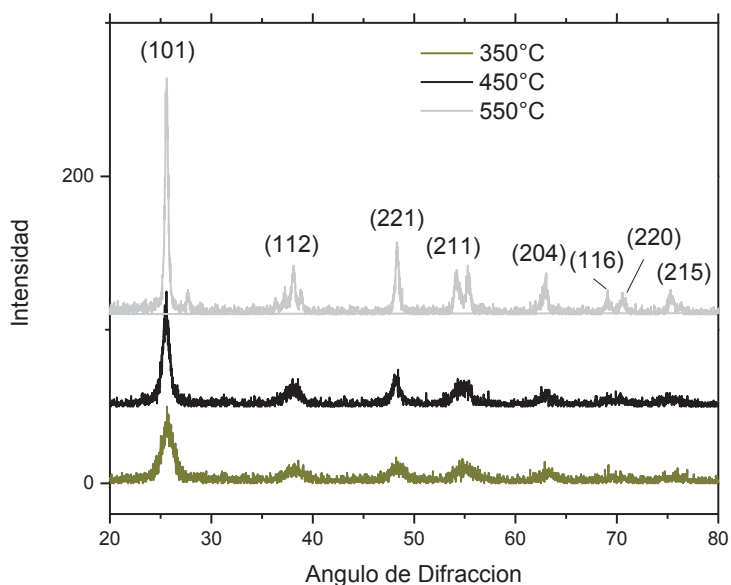


Figura 26. Difracción de rayos X de titania a diferentes temperaturas de calcinación

A partir de este análisis (figura 26), se obtuvo la tabla 4 donde se resume las posiciones de las reflexiones y el ancho a la altura media de estas. Fueron empleadas para determinar el tamaño de la partícula, la cual fue obtenida mediante la ecuación Scherrer [Weibel A., y col.] mencionada en el capítulo 3.

Tabla 4. Tamaño de partícula por DRX, para fases de  $\text{TiO}_2$ .

| Titania     | 550°C | 450°C | 350°C |
|-------------|-------|-------|-------|
| orientación | nm    | nm    | nm    |
| [101]       | 24.90 | 11.27 | 6.78  |
| [112]       | 25.27 | 6.19  | 4.91  |
| [221]       | 23.83 | 11.53 | 6.17  |
| [105]       | 0.78  | 5.70  | 4.73  |
| [213]       | 18.82 | 8.56  | 7.09  |



Para la partícula de titania, se aplicó la ecuación de Scherrer al pico de mayor intensidad; se localizó en la orientación [101], se encontró un tamaño de 11.27nm para una temperatura de 450°C. Se consideró la medición de todas las orientaciones del material, y determinó que el promedio del tamaño de los cristales fue de 8.65nm.

De la misma manera, se realizó el cálculo para determinar el tamaño de los cristales de los materiales propuestos, tales como ceria y lantana.

Para el caso de Ceria, antes del tratamiento hidrotérmico, es decir, en forma de polvo, su calcinación fue a 700°C, se encontró así, un tamaño de cristal promedio de 12.95 nm en la orientación cristalina [111], indicada en la figura 27. Con respecto al análisis de ceria, que fue sometida a un tratamiento hidrotérmico para la obtención de nanopartículas en forma de cilindros, se obtuvieron formas cristalinas más grandes, esto fue debido a la formación de nanotubos, donde se caracteriza principalmente por una longitud grande en relación a su diámetro. Se encontró así, que fue de 17.68 nm, considerando solo la reflexión [111], mientras que se tuvo un tamaño promedio aproximado a 16.29 nm al incluir todas las reflexiones. Estos resultados, fueron determinados a partir de los difractogramas mostrados en la figura 27.

En el caso del material de lantana, antes del tratamiento hidrotérmico, y calcinada a 700°C, su tamaño del cristal fue relativamente superior a los materiales de titania y ceria, se duplicó el tamaño a este último, con un valor de 26.72 nm.

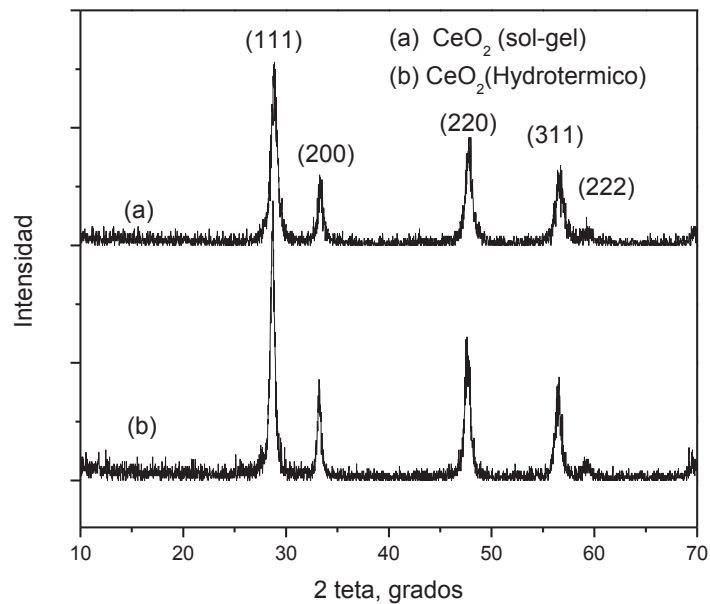


Figura 27. Difracción de rayos X de ceria, método sol gel e hidrotérmico

Se obtuvo de la misma manera el tamaño del cristal, para el pico principal de lantana después del tratamiento hidrotérmico que fue de 34.43nm, obteniendo un valor mayor al reportado para la lantana que fue obtenida por el método sol gel; ambos se representa en la figura 28.

Cabe mencionar, que tanto el material de ceria y lantana, su tratamiento térmico fue a temperatura de 700°C; se obtuvo un material menos cristalino, al que fue sintetizado por el tratamiento de sol gel, en comparación al material que se sometieron al tratamiento hidrotérmico, lo cual repercutió en que su área decreciera a medida que el material fuera más cristalino.

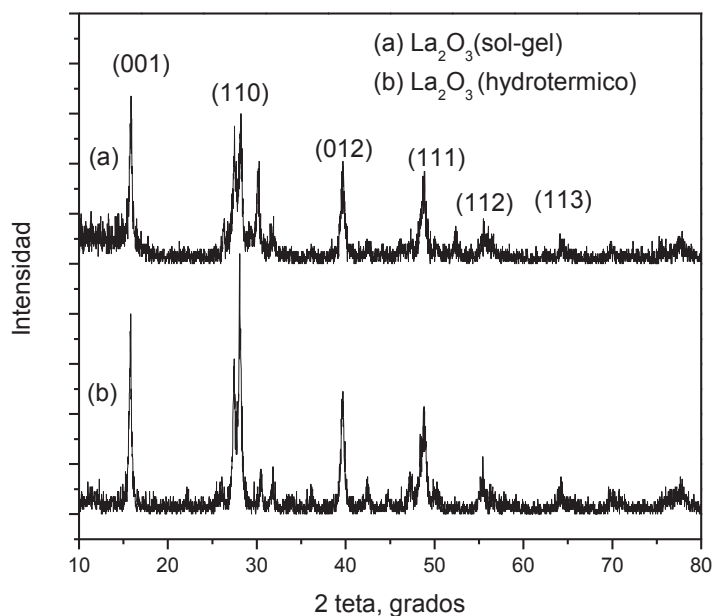


Figura 28. Difracción de rayos X de óxido de lantano, método sol gel e hidrotérmico

En la figura 29 se representan los difractogramas obtenidas para los materiales impregnados que se propusieron en el capítulo I. Para el sistema de NT-ceria/titania, se obtuvo el tamaño del cristal, con un valor de 18.01 nm. Del mismo modo, se realizó la medición del pico principal para el sistema NT-lantana / titania, resultó un tamaño del cristal de 10.88 nm. En el caso del sistema de NT-carbono/titania, se calculó el tamaño del cristal con un valor de 11.40 nm. Se analizaron los resultados, y se observó que el tamaño del cristal para los sistemas impregnados, variaron con respecto a los que se obtuvieron para cada material individual, por medio de las síntesis de sol gel e hidrotérmico. De la misma forma, se apreció que el tamaño del cristal para los tres sistemas impregnados varió uno con respecto al otro.

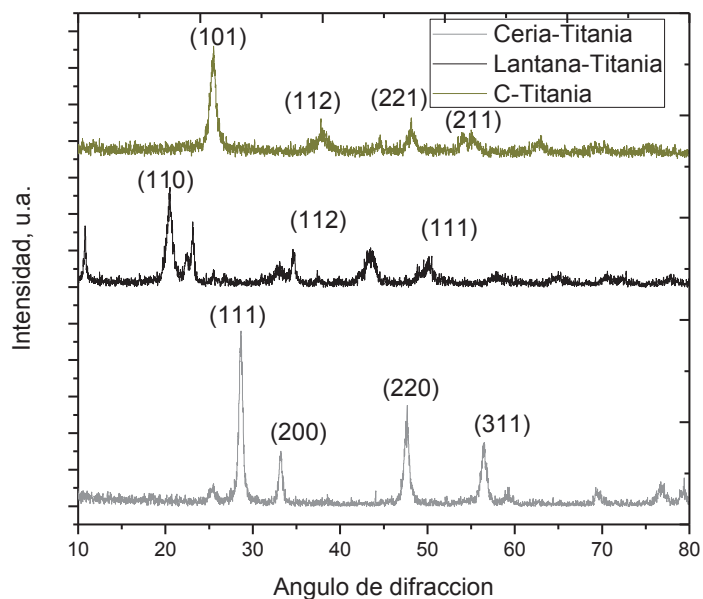


Figura 29. Difracción de rayos X de óxidos impregnados, NT-ceria/ $\text{TiO}_2$ ,  
NT-lantana/ $\text{TiO}_2$ , NT-C/ $\text{TiO}_2$ .

Se resume que al estudio que se realizó por difracción de rayos X a los materiales que se sometieron a diversos tratamientos, obtuvimos los valores de tamaños de los cristales para cada sistema. Para los óxidos sintetizados por el método sol gel, se encontraron tamaños y materiales cristalinos variables para ellos; en la fase cristalina de lantana se tuvo el mayor tamaño, seguido por la ceria y por último la titania. Se sometió a un tratamiento hidrotérmico para la obtención de nanotubos, se reflejó un incremento del tamaño de los cristales, siguiendo la misma tendencia, mayor para el sistema de lantana a la de ceria. Mientras que en los materiales impregnados, se vio afectado el catalizador conformado por NT-lantana / titania, ya que tuvo un menor valor a los sistemas de NT-C/titania y NT-ceria/titania siendo este último el de mayor tamaño.



### 4.1.2. SEM

Se analizó la superficie de los materiales sintetizados por el método de sol gel y el tratamiento hidrotérmico, para la obtención de nanotubos; así como para los materiales impregnados para cada sistema.

En las figuras 30 , 31 y 32 se muestran las imágenes de SEM de los materiales obtenidos mediante el método sol gel, los materiales fueron calcinados a una temperatura específica; para el caso de titania a 450°C (prevaleció la fase anatasa), se obtuvo mediante el análisis de difracción de rayos-x.

En el caso de ceria y lantana, fueron tratados térmicamente a 700°C. Se pudieron apreciar las correspondientes superficies, para cada material en la que se observaron materiales con poca porosidad; esto fue debido a la fase cristalina; así como, se observó la morfología, en la que no se presentó una formación geométrica preferencial. Se apreció que son materiales con alta apariencia rugosa.

Para la figura 30 se observaron aglomerados en las partículas de ceria obtenidas mediante el método sol gel, en las que no presentaron una orientación preferencial. La imagen mostró la formación de láminas planas alargadas, con tamaños que oscilaron entre fracciones de micra hasta 2 micras, mientras que los granos representaron valores promedio de 30 x 100 micras, aproximadamente.

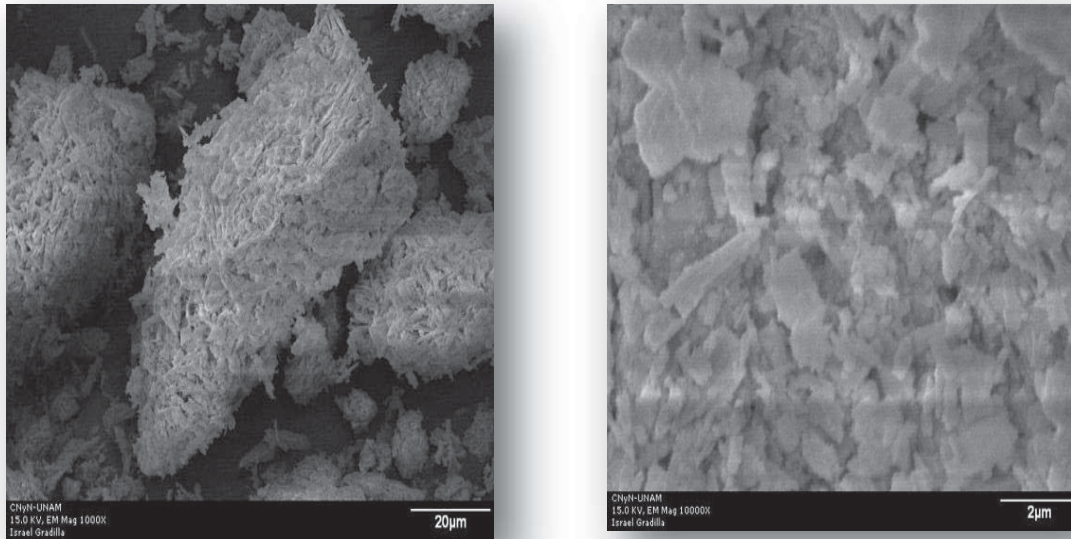


Figura 30. Análisis de microscopía de barrido electrónica,  $\text{CeO}_2$

En la figura 31, se presenta la imagen del SEM para el material de lantana sintetizado por el método sol gel a una amplificación de 1000x, presentaron una superficie heterogénea con una variación en los tamaños de partículas entre 5 a 20 $\mu\text{m}$ .

En la figura 32, se observa que el material de titania obtenido por el método sol gel, fue menos cristalino, en comparación con los materiales de ceria y lantana. Es por eso que se tuvo la formación de estructuras con cúmulos muy pequeños, los tamaños son menores a 1 micra, del orden de nanómetros. Este tamaño fue homogéneo para todo el sistema.

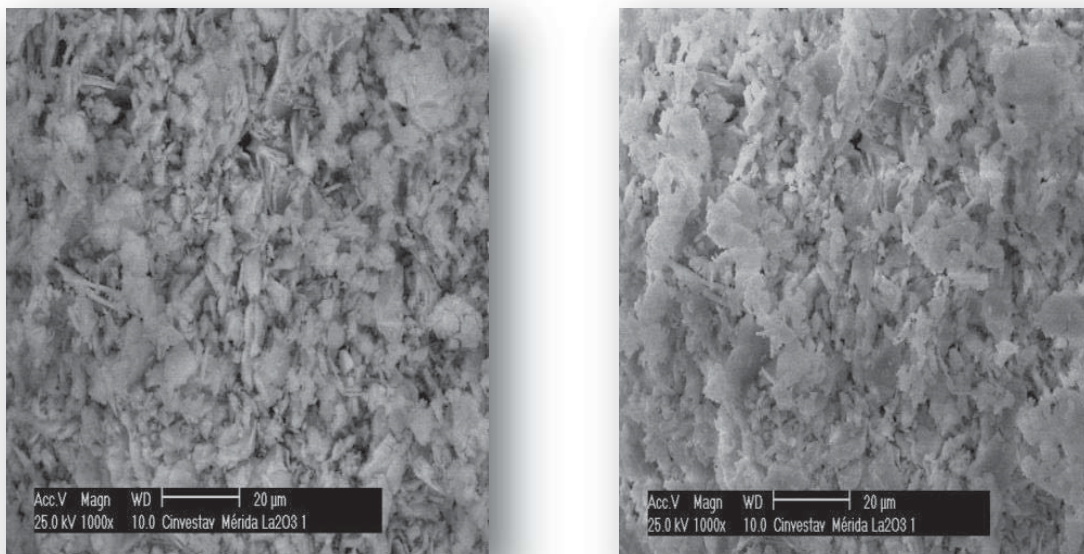


Figura 31. Análisis de microscopía de barrido electrónica,  $\text{La}_2\text{O}_3$

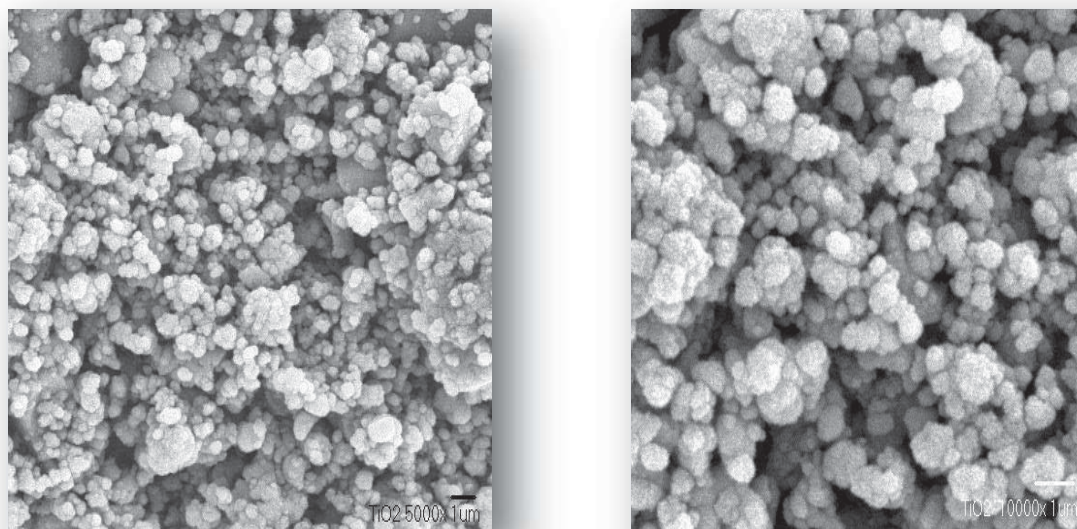


Figura 32. Análisis de microscopía de barrido electrónica,  $\text{TiO}_2$

En las figuras 33 y 34, se analizan los materiales de ceria y lantana obtenidos por medio del tratamiento hidrotérmico. Para la síntesis de estos materiales se utilizó una base de NaOH de concentración de 10M, así como un tiempo de 72 h y temperatura de 150°C; condiciones estudiadas por Acosta B., y col., en el 2009; en la cual obtuvieron estructuras cilíndricas huecas a las condiciones establecidas anteriormente.

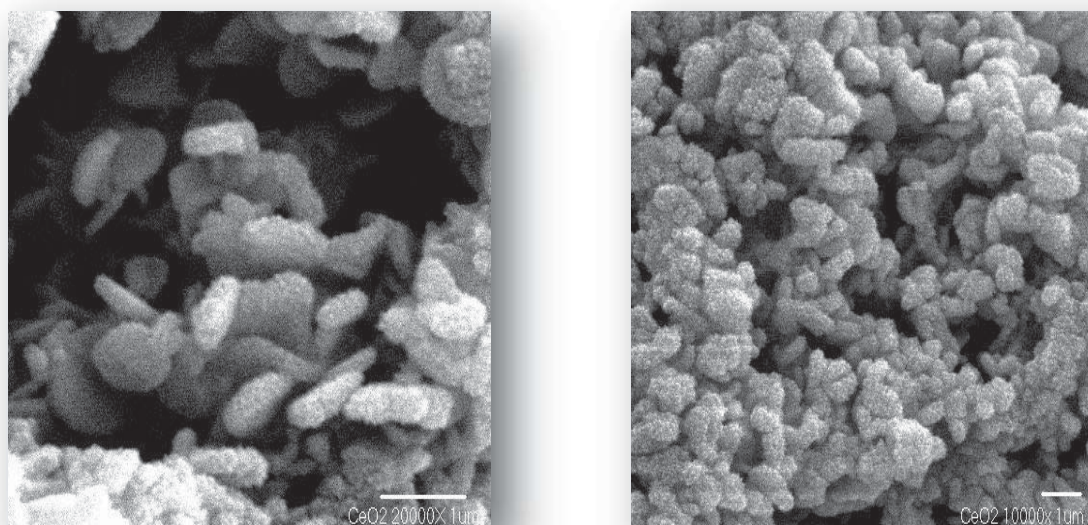


Figura 33. Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- CeO<sub>2</sub>

La figura 33, nos muestra microfotografías con aumentos de 10000X y 20000X, en donde se analizó el material de ceria, obtenido por el tratamiento hidrotérmico, se obtuvo un material más ordenado, así como, un compuesto que tendió a presentar una geometría en forma de aristas redondas, y gruesas; se observó que posee una morfología diferente a la microfotografía de ceria obtenida por sol gel; en este análisis se observaron los tamaños que oscilan en un promedio de 0.5 micras, y además de que el material presentó homogeneidad en toda la muestra.

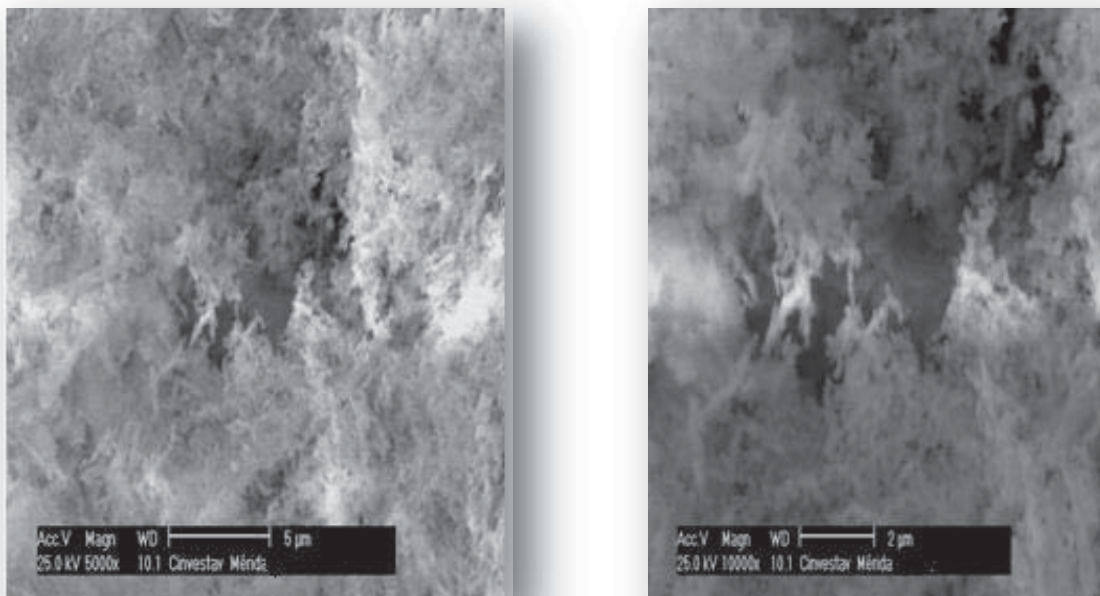


Figura 34. Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT-  $\text{La}_2\text{O}_3$

En la figura 34, se analiza el material de lantana después de aplicarle un tratamiento hidrotérmico. Se obtuvieron imágenes de materiales con aumentos de 5000X y 10000X, se observó un ordenamiento en forma de ramificaciones muy abundantes en la superficie, se reflejó el crecimiento de fibras finas, el tamaño de las partículas se encontraron entre 0.2 micras de diámetro por 2 micras de longitud.

En el caso de los materiales, en los que se aplicó el método de impregnación, se realizaron aumentos de 5000X y 10000X para cada material respectivamente, así como, un aumento de 40000X, para la obtención de información más detallada sobre la porosidad del material. En la figura 35, se analizó la muestra de NT- ceria / titania. Esta muestra presentó un mayor ordenamiento y es un material compacto, así como, de una tendencia con simetría circular. El tamaño de estos materiales, se encontraron prácticamente uniforme entre 1000 y 500 nm, en forma de coliflor.

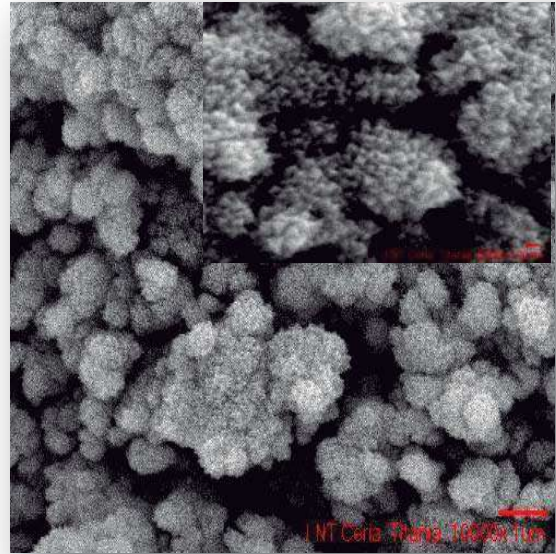
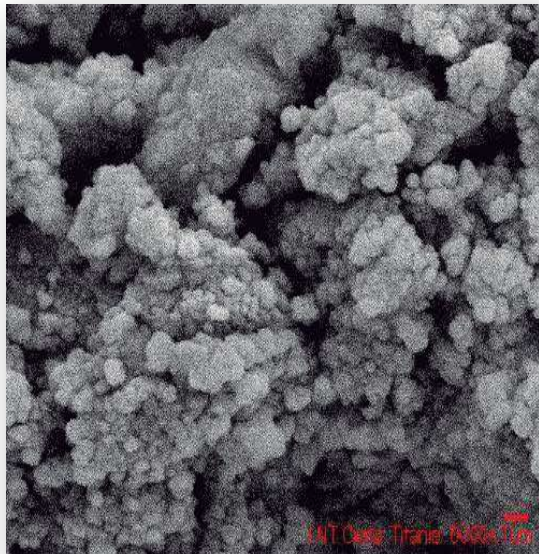


Figura 35. Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- ceria /titania

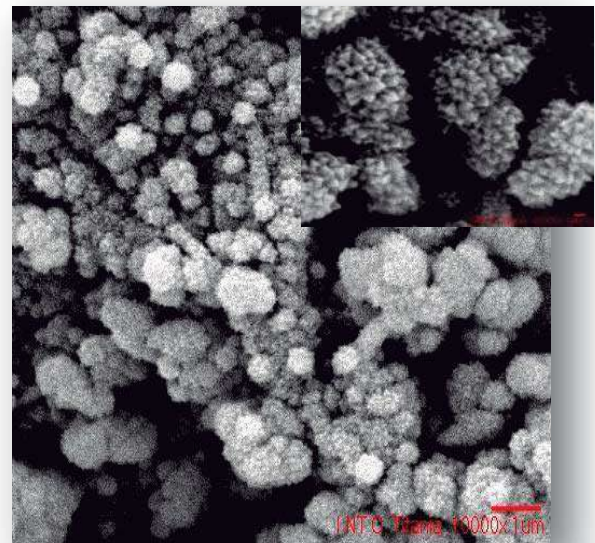
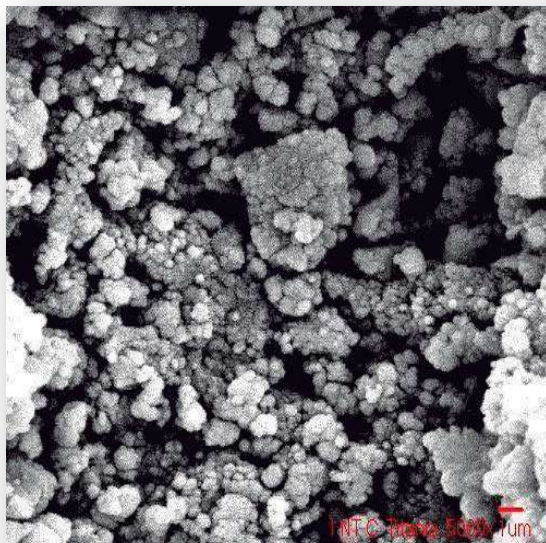


Figura 36. Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT-C /titania

En la figura 36 se presenta la imagen del sistema impregnado conformado por NT-C/ titania, se obtuvo la formación de cúmulos o islas pequeñas, de un tamaño aproximado de 800 nm hasta 400 nm. Se tuvo una superficie con tendencias circulares, y un material poroso mostrado en el aumento de 40000X; el cual fue importante para la actividad fotocatalítica, además de tener un material con mayor distribución.

En el caso del análisis para el sistema de NT- lantana/titania, mostrada en las imágenes de SEM de la figura 37, de igual manera se utilizaron aumentos de 5000X y 10000X. Este material poseía una mayor definición en cuanto a su geometría, y cúmulos que oscilaron entre el tamaño de 200 a 600 nm. En el aumento de 40000X que se realizó, se contemplaron de mejor manera la porosidad del material.

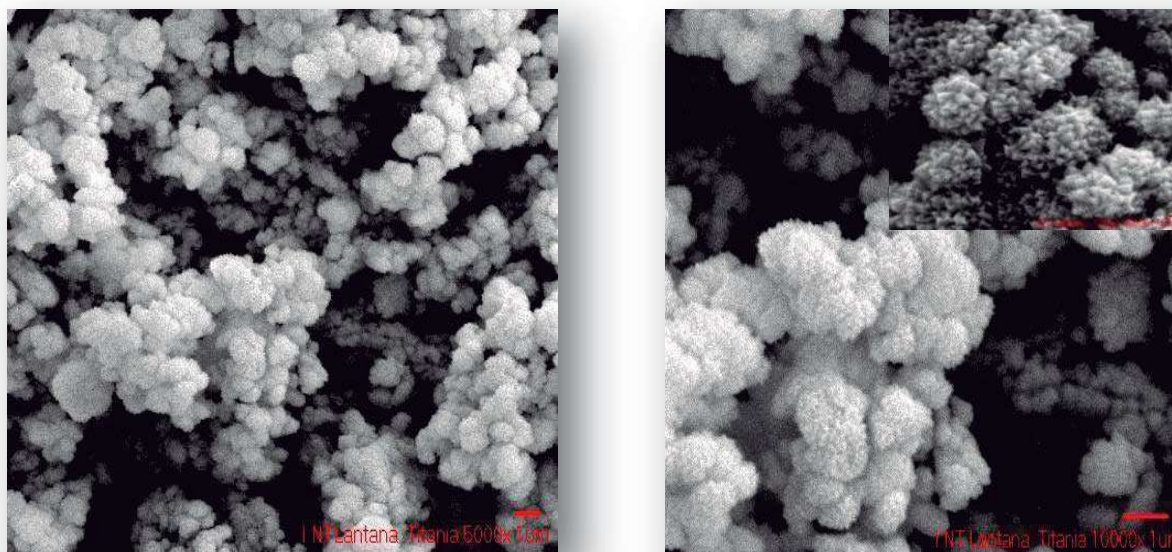


Figura 37. Análisis de microscopía de barrido electrónico, NT- lantana /titania



Mediante los análisis de microscopía de barrido electrónica realizados secuencialmente a los materiales sintetizados por los métodos de sol gel, hidrotérmico e Impregnación; se contemplaron, cómo sus características morfológicas cambiaron con respecto al tratamiento, así como el tamaño y distribución de estos. La morfología trascendió en función del tratamiento al que se sometieron los óxidos puros o mezcla de ellos. En el caso de sol gel se obtuvieron materiales planos y si ninguna tendencia geométrica. Los óxidos de cerio y lantano tendieron hacer más cristalinos y menos ordenados que la titania. Para los sistemas que se obtuvieron mediante el método hidrotérmico, el valor del diámetro fue mucho menor a la longitud de este, tendiendo a formar fibras o ramificaciones en crecimiento para el caso de lantana. Para la impregnación de estos sistemas, se observaron los tamaños de partículas, en las que se obtuvieron valores en aumento, en el orden correspondiente, el material de NT-lantana /titania, NT-C/titania y por ultimo NT- ceria /titania.

### 4.1.3. EDAX

Se realizó el análisis de espectroscopía de energía dispersada por rayos X, para el estudio de los materiales sintetizados mediante el método sol gel, tratamiento hidrotérmico e impregnación; para así mismo, poder obtener la cuantificación química del material en una zona puntual y general, esto para que se constatará que se contó con un material homogéneo. De esta manera, también se pudo analizar si el material contó con impurificaciones no deseadas (material contaminado), en este caso el análisis detectó presencia de Cu, esto se debió a que él tratamiento previo se recubrió con este material.

Primeramente se realizó el estudio para materiales sin impregnar, para que se obtuviera información sobre la posición de las intensidades (picos), ya que en algunos de los casos se pudieron sobreponer.

En la figura 38, muestra la homogeneidad del material de titania, obtenida por el método de sol gel mediante la sal de propóxido de titanio y como gelificante etilenglicol; este material, fue analizado por zonas puntuales y generales, para obtener un estudio confiable. Se determinaron valores de cuantificación atómica mostrados en la Tabla 5, en la cual se indica el contenido atómico que se encontró para cada elemento en la zona respectiva. En la figura 38, nos muestra la intensidad de los picos de los elementos presentados en el compuesto, en este caso se encontró el titanio y el oxígeno.

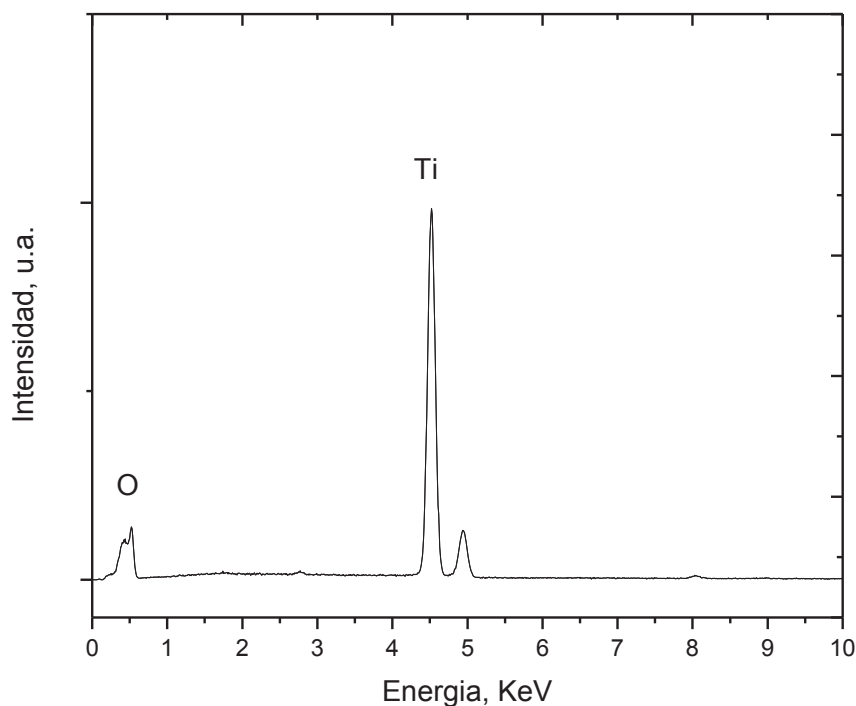


Figura 38. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X,  $\text{TiO}_2$  de un estudio puntual y estudio general.

No hubo alguna cantidad apreciable de componentes no deseados en el material sintetizado por el método de sol gel.

Por otra parte, en la figura 39 se analiza el material de  $\text{CeO}_2$ , sintetizado por el método hidrotérmico; se obtuvieron resultados para una zona general y una puntual, se presentaron de la misma manera en la tabla 5; dentro de los resultados de cuantificación, hubo una ligera variación, así mismo, se pudo observar que no hay existencia de algún material ajeno a la oxígeno y ceria.

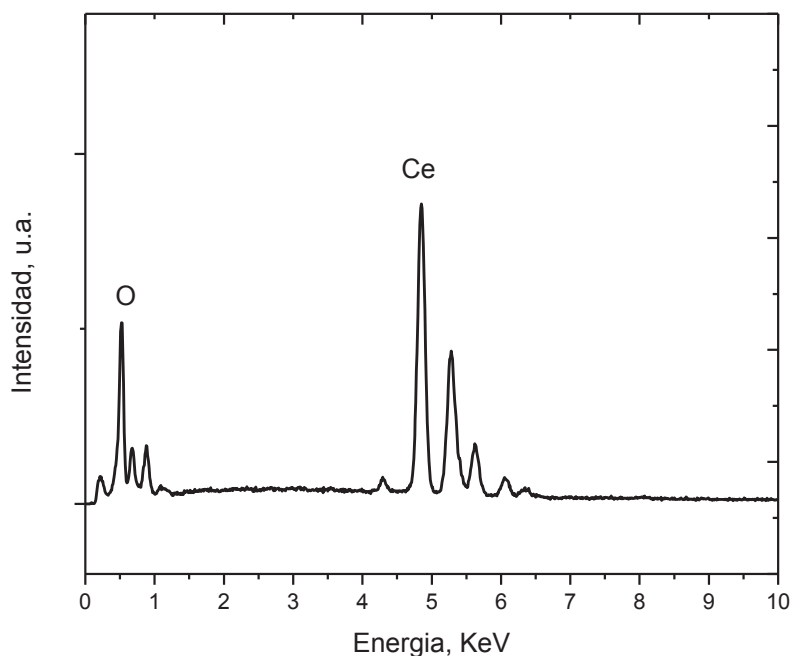


Figura 39. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, de nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$

No hubo componentes externos al material sintetizado, se puede observar en la figura 39, que los picos correspondieron a los elementos de cerio y oxígeno; también se puede apreciar una pequeña cantidad de carbono, donde su cantidad fue muy insignificante, esto debido, a que se empleó un adhesivo a base de carbono para que se pegará el material al portamuestras, y así mismo, el Cu que fue el recubrimiento que se le dio al material para evitar efectos de carga.

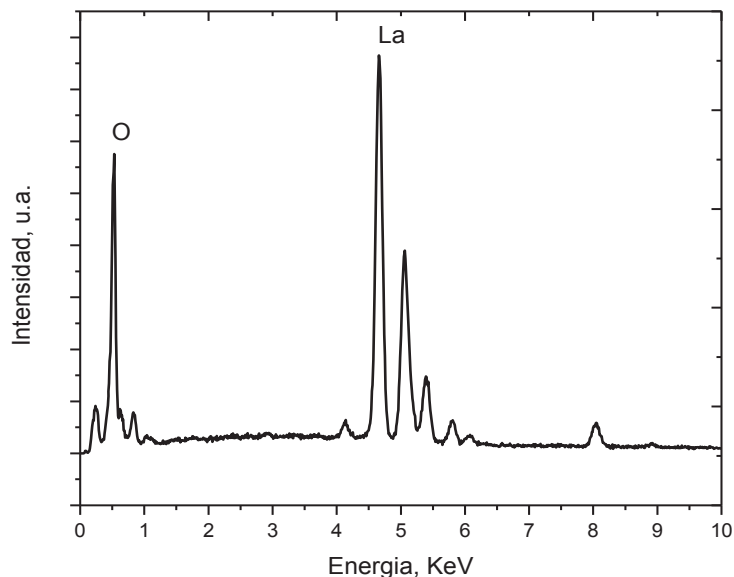


Figura 40. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, nanoestructuras de  $\text{La}_2\text{O}_3$

El resultado del análisis SEM para el sistema sintetizado mediante el método hidrotérmico para la obtención de nanoestructuras de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , se muestra en la figura 40. Se realizó la cuantificación atómica de manera general y puntual, se obtuvieron los valores de la tabla 5, se observó que el material fue homogéneo y puro. Se apreció de la misma manera que existieron elementos como el C y Cu, se originaron por el proceso que se le dio a la muestra antes de realizar el análisis.

Para los materiales impregnados, se analizó de la misma forma. Se apreció homogeneidad en el material, es decir, tuvo una buena dispersión de los óxidos que se impregnaron sobre la titania. Se realizó tanto un estudio puntual y un general, y se obtuvieron valores que se presentan en la tabla 5.

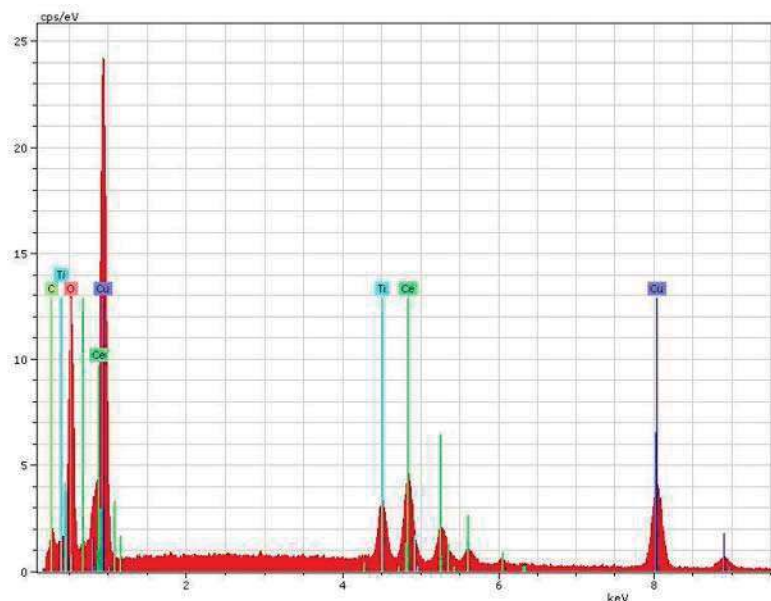


Figura 41. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, impregnación NT-CeO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>

En la figura 41 se presenta el análisis para el material impregnado ceria/titania, obteniendo homogeneidad del material para los elementos involucrados en el sistema, es decir lantano, oxígeno y titanio; y no se observó algún material externo al sintetizado. En el estudio que se realizó, se pudo apreciar que para el caso en donde el pico fue más intenso, fue a causa de una proporción mayor en la muestra.

Para el material impregnado conformado por el sistema de NT-carbono /titania, se obtuvieron los valores del análisis del porcentaje atómico, así como, la información de alguna impureza existente en la muestra, figura 42. Se encontró que los elementos involucrados en el análisis son el carbono, titanio y oxígeno.

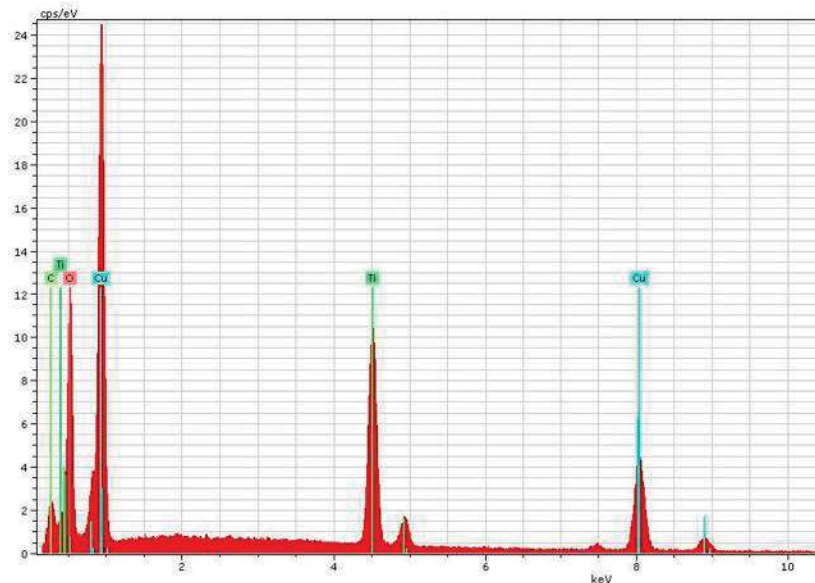


Figura 42. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, impregnación NT-C / TiO<sub>2</sub>

En la tabla 5 se representan los valores del porcentaje atómico con respecto al material impregnado de NT-C/titania. Se comprobó para cada elemento respectivo a la fase activa o promotor, fue proporcional a la relación propuesta de 4:1, respectivamente.

Por último, en la figura 43 que está conformada por la impregnación de los materiales de NT-lantana/titania, se observan las intensidades de los picos, que se contribuyó a la de mayor intensidad para la molécula de oxígeno, siendo este el de mayor proporción, se representa de manera más específica en la figura 5. También se observaron picos de titanio y lantano, resultó menor esta última, a causa de la proporción que se involucró en el método de impregnación.

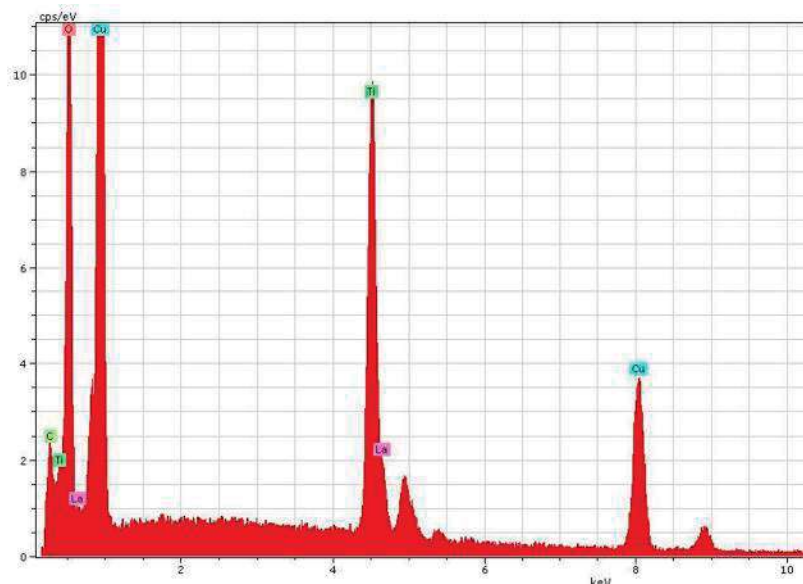


Figura 43. Espectroscopía de energía dispersada por rayos X, impregnación NT- $\text{La}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$

En la tabla 5 se presentan en forma general los resultados de porcentaje atómico obtenidos para cada material. Los análisis que se realizaron para los catalizadores puros o impregnados, se obtuvieron mediante estudios de un punto específico y uno general.

Para los materiales puros, titania, ceria y lantana; se tomó un promedio de los valores que se obtuvieron. En el caso de los materiales impregnados, cabe mencionar que la relación de la fase activa/promotor, titania / NT-ceria, NT-lantana o NT-carbono, fue de 4:1, relación que contribuyó de manera importante en los resultados obtenidos en la tabla 5.

Tabla 5. Valores de cuantificación para materiales puros e impregnados.

| Elemento                      | (%) Atómico |
|-------------------------------|-------------|
| <b>Materiales puros</b>       |             |
| OK                            | 65.44       |
| TiK                           | 34.56       |
| TOTAL                         | 100         |
|                               |             |
| O                             | 70.06       |
| Ce                            | 29.94       |
| TOTAL                         | 100         |
|                               |             |
| OK                            | 66.64       |
| LaK                           | 33.36       |
| Total                         | 100         |
|                               |             |
| <b>Materiales impregnados</b> |             |
| OK                            | 60.8        |
| CK                            | 17.49       |
| TiK                           | 21.71       |
| Total                         | 100         |
|                               |             |
| OK                            | 65.12       |
| CeK                           | 7.13        |
| TiK                           | 27.75       |
| Total                         | 100         |
|                               |             |
| OK                            | 63.3        |
| LaK                           | 7.24        |
| TiK                           | 29.48       |
| Total                         | 100         |

Por este análisis, se pudo comprobar que durante el desarrollo de los métodos para la obtención de los catalizadores en su respectiva morfología, no hubo contaminación en ellos, y de igual forma existió homogeneidad, siendo factores importantes para la reacción en la fotodegradación de la lignina. Y así mismo, se respetó la cantidad de cada elemento, involucrado con la estequiometría del componente; así como los porcentajes del material impregnado.

En el caso del sistema conformado por la ceria, se obtuvo una ligera variación a la estequiometría correspondiente, pero de igual forma, se respetó en toda la muestra. Para los casos de titania y lantana, se encontraron los valores en relación a su estequiometría de cada uno respectivamente. Para los materiales impregnados no hubo variación que trascendiera en el resultado del análisis.

### 4.1.4 BET

Se obtuvo la área superficial de los catalizadores sintetizados por el método sol gel, hidrotérmico e Impregnación; esta área representó la superficie en la que está en contacto para reaccionar con los reactivos. Por medio de la aplicación de la isoterma de BET, se obtuvieron los valores de la área superficial de catalizadores representados en la Tabla 6.

Tabla 6. Medición de área superficial de catalizadores, nano tubos y nano estructuras

|                      | AREA SUPERFICIAL  |
|----------------------|-------------------|
| COMPUESTO            | m <sup>2</sup> /g |
| Titania              | 96.3772           |
| NT Lantana           | 111.602           |
| NT Ceria             | 70.508            |
| NT Ceria/ Titania    | 73.0951           |
| NTC / Titania        | 97.18             |
| NT Lantana / Titania | 61.21             |

Los materiales analizados fueron los sistemas constituidos por la titania: NT-lantana y NT- ceria, sintetizadas por el método sol-gel e hidrotérmico, y así mismo, los sistemas de NT-ceria / titania, NT- lantana / titania y NTC / titania obtenidas por medio del método de impregnación.

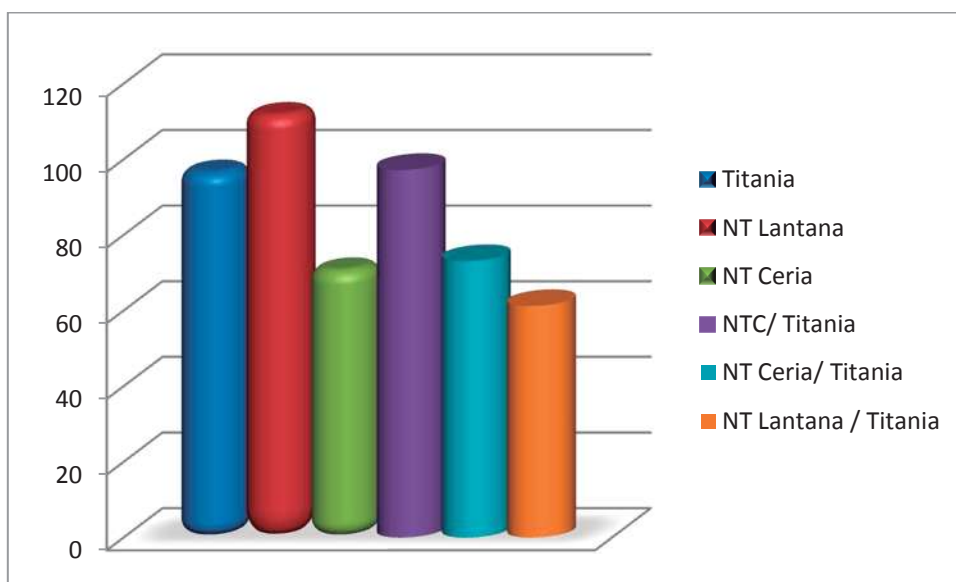


Figura 44. Representación de área superficial de catalizadores.

Mediante los resultados que se obtuvieron, se determinó que la área superficial de los catalizadores es relativamente grande, esto benefició al contacto con el reactivo.

Para el caso de la titania en su fase cristalina anatasa, se estableció una área de 96.37 m<sup>2</sup>/g, mientras que los sistemas impregnados se obtuvieron áreas de 73.09, 97.18 y 61.21 para los materiales NT-ceria / titania, NT-C / titania y NT-lantana / titania, respectivamente. Se observó que algunas áreas aumentaron en base a la titania, mientras que otras disminuyeron. No se apreció una tendencia en los sistemas. Siendo considerablemente elevado el valor de la área superficial en los sistemas impregnados, no se observaron valores muy grandes, se debió a que los objetivos del presente trabajo no se encontraban maximizar la área, sino más bien en que se observara el efecto conjunto en los valores de actividad catalítica. Cabe mencionar que el área de la titania que se sintetizó por el sol gel, está duplicando al comercial que fue manejada por Degussa, esta tuvo una área de 55m<sup>2</sup>/g, aproximadamente; de la misma forma se pudo encontrar mayor cantidad de sitios activos, y así mismo aumentará la actividad catalítica. En los sistemas propuestos, se encontraron valores cercanos a la de titania pura, para el sistema de NT-ceria/titania 73.092 m<sup>2</sup>/g, para NT-lantana/titania se



encontró un área de  $61.21\text{m}^2/\text{g}$ ; se analizó que la impregnación afectó directamente a este último sistema, ya que el material de lantana pura contó con una área de  $11.602\text{m}^2/\text{g}$ , y el material de ceria con  $70.508\text{m}^2/\text{g}$ .

### 4.1.5. TEM

A través de la caracterización con TEM, fue posible apreciar la formación de las estructuras obtenidas por el método hidrotérmico a las condiciones mencionadas anteriormente, de la misma manera se analizó los sistemas impregnados y se obtuvo la información de la distribución de los materiales.

La figura 45, corresponde a las fotomicrografías de los materiales que se obtuvieron mediante la síntesis hidrotérmico de ceria, antes de la impregnación con titania; se realizaron para diferentes ampliaciones.

Para la figura (a), se puede apreciar la tendencia morfológica del material; la formación de nanotubos es homogéneo en la muestra. Los tamaños tuvieron un promedio de  $100\text{nm}$ , aproximado.

En la figura (b), se observa que los nanotubos se encontraron uno sobre otro. Para la figura (c), se utilizó una diferente ampliación a la figura (a), se observa que las capas de los nanotubos son delgadas, teniendo capas simples; el acercamiento, indica que los materiales se encontraron huecos, esto por la tendencia geométrica de los bordes. En la imagen (d) se muestra información a nivel molecular del compuesto; se puede observar en detalle el arreglo cristalino que tuvieron los materiales.

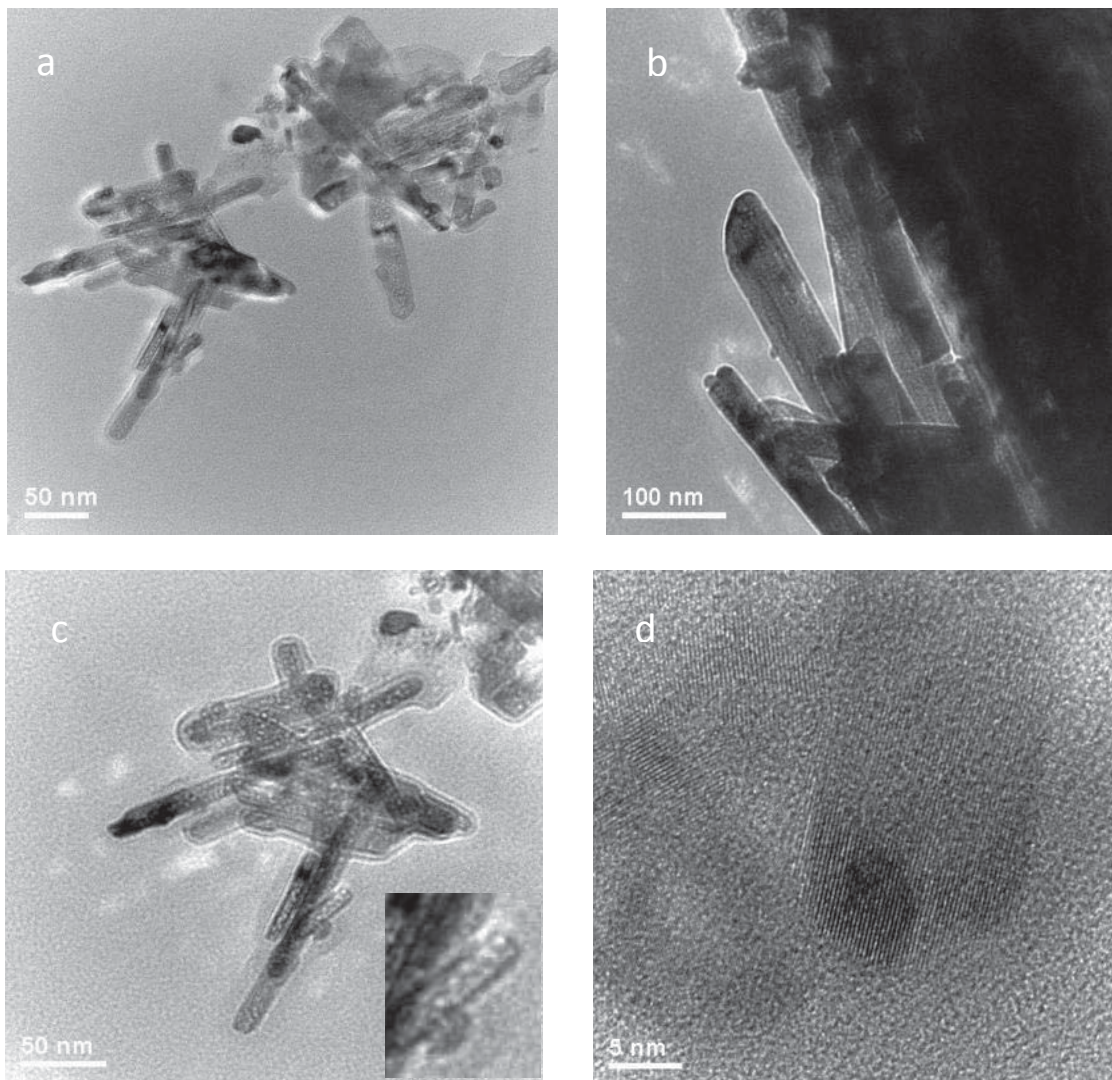


Figura 45. Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-ceria.

En la figura 46, se analiza la muestra de lantana, posterior al tratamiento hidrotérmico con NaOH. Se utilizó diferentes ampliaciones; para la foto (a), se encuentra que el ordenamiento del material no tuvo una orientación preferencial. Se observaron nanotubos de 5 nm de diámetro y de 20 nm de longitud, en promedio. En algunos casos, como en la imagen (b) se aprecian etapas de formación de los sistemas de nanotubos.

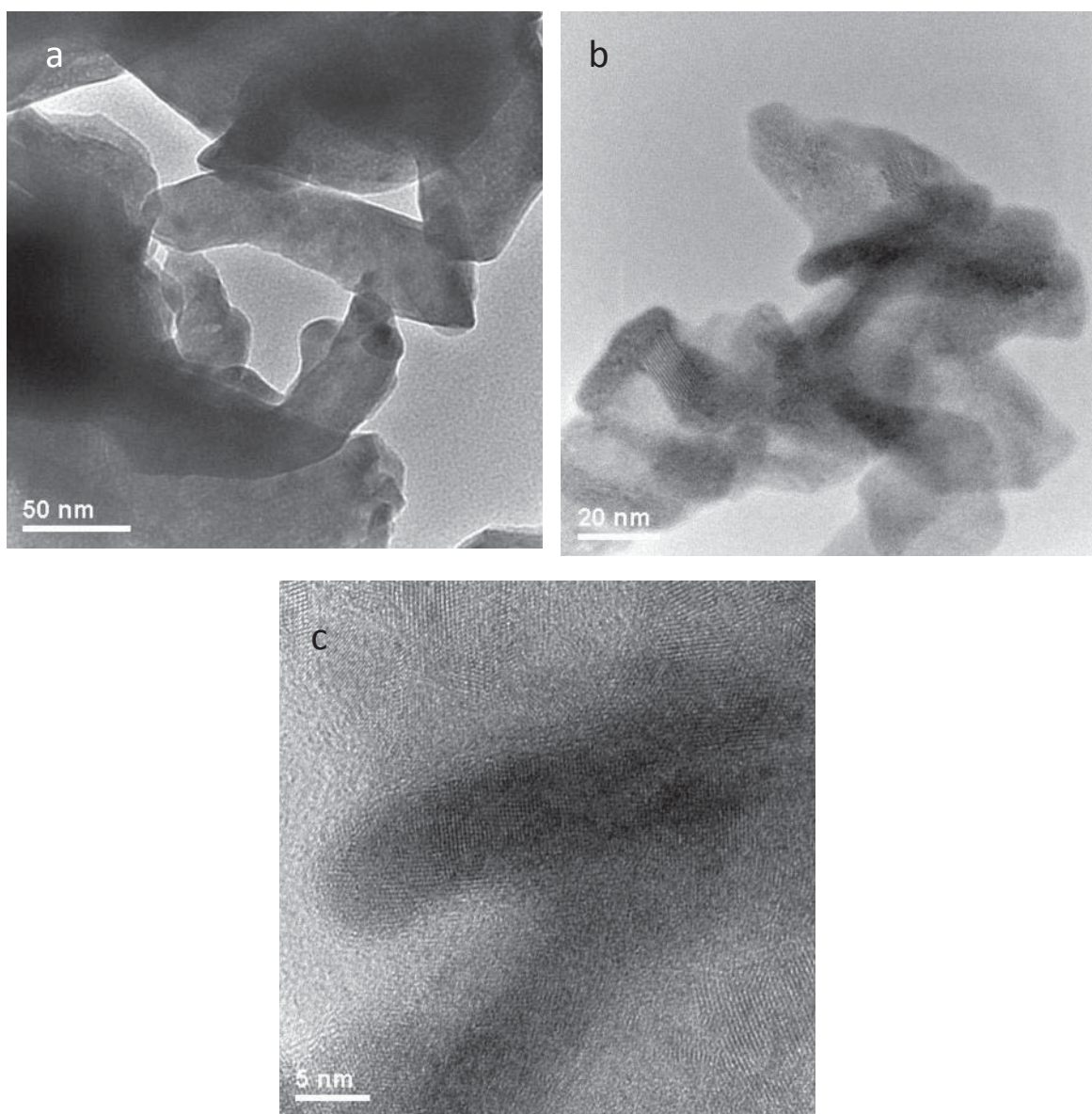


Figura 46. Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-lantana.

Para el análisis que se muestra en la imagen (b), hay una tendencia geométrica cilíndrica en la mayoría del material, sin embargo no se pudo establecer si la formación de nanotubos fue completado. En la foto (c), se analiza a una amplificación más grande, para así poder estudiar el comportamiento cristalino de los átomos.

Posteriormente, se analiza al material impregnado; en la figura 47, conformado por NT- lantana/titania. Mediante este estudio se observó el tamaño por parte de los nanotubos, fue mayor que el de las estructuras de titania.

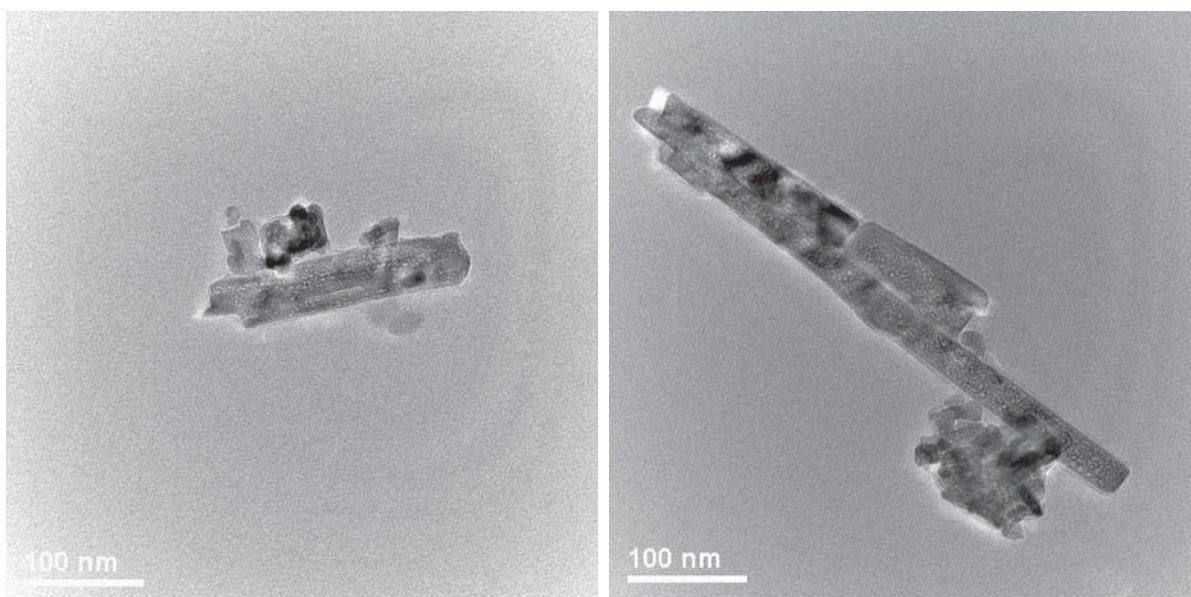


Figura 47. Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-lantana/titania.

Resultó que los nanotubos de lantano no solo tuvo la función de promotor, si no también cedieron su área superficial, la fase activa se depositó sobre ella.

Para la figura 48, el material estudiado fue NT-C /titania, cabe mencionar que los nanotubos de carbono fueron adquiridos a Sigma; con pureza del 99%. Estas estructuras son observadas en las imágenes, tuvieron la misma tendencia al caso anterior, en donde la titania fue depositada sobre el nanotubo; las dimensiones de los nanotubos de carbono, se caracterizaron por tener una longitud muy prolongada, de al menos 10x50 nm.

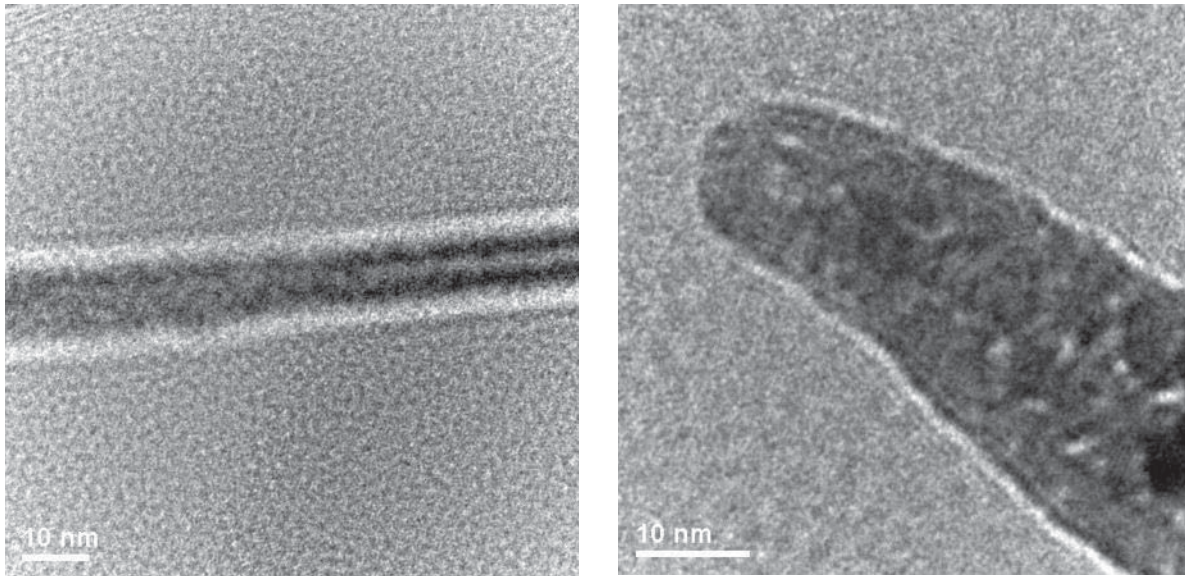


Figura 48. Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-C/ titania.

En la figura 49, se analiza al material impregnado conformado por NT-ceria/titania, se estudiaron a ampliaciones diferentes. Se obtuvieron tamaños alrededor de los 20 nm. No se pudo observar las estructuras en forma de nanotubos, fue debido a que las estructuras de titania son mayores; es decir, la impregnación de los nanotubos de ceria es sobre la titania, caso diferente para la impregnación de nanotubos de lantana/titania y nanotubos de carbono/titania.

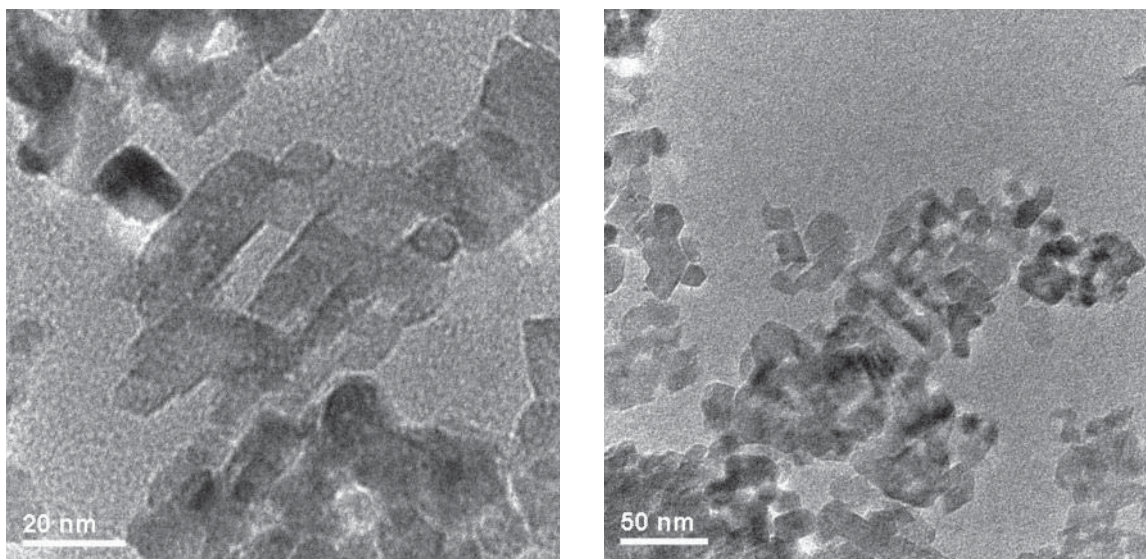


Figura 49. Análisis de microscopía de transmisión electrónica, NT-ceria/ titania.

Por medio de esta técnica, se pudo concluir que los materiales a los que fueron sometidos al tratamiento hidrotérmico, tuvieron una tendencia geométrica de longitud larga por un diámetro pequeño. En el material de ceria, se dio la formación de partículas solidas y huecas (nanotubos), en los que se caracterizó por tener los bordes más intensos que en el resto de la muestra. Para el caso de lantana, se pudo observar que la geometría que se encontró no puede definir si se trata de un material hueco. Para estudiar los sistemas que fueron impregnados, hubo una variación en cuanto al soporte. Para el caso de nanotubos de ceria fueron depositados sobre la fase activa (titania), cumpliendo con el objetivo; por otro lado, los sistemas restantes la fase activa se depositó sobre los nanotubos de lantana o nanotubos de carbono, se afectó directamente la actividad fotocatalítica.

#### 4.1.6. Actividad Fotocatalítica

Se trabajó con una cantidad de lignina de 0.001 g/ 100ml de agua desionizada [10 PPM], se obtuvo un pH de 8 en la solución [Dahm A. y col., 2004]; fue necesario utilizar una cantidad pequeña de hidróxido de sodio para la disolución de lignina; ya que esta fue insoluble en agua. Para iniciar la actividad catalítica, se realizó la curva de calibración, ya que nos proporcionó una relación entre la concentración con la absorbancia, cumpliendo con la ley de Beer que fue mencionada en el capítulo 2.

Se obtuvo la curva de calibración por medio de diluciones, en las que se partió de la concentración inicial hasta una dilución de 1:10; se aplicó la ecuación de Beer, se tuvo a un comportamiento lineal de absorbancia vs concentración mostrada en la figura 50.

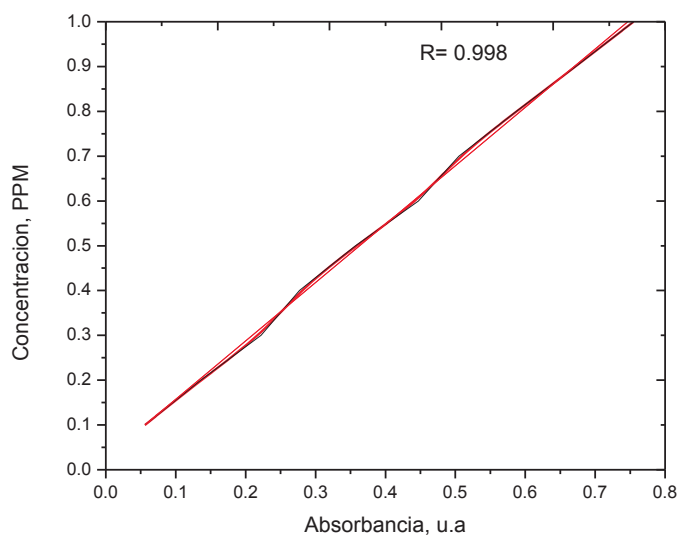


Figura 50. Curva de calibración de la lignina



Se realizaron las reacciones en un sistema tipo batch con agitación continua, y en contacto con una radiación de una lámpara UV de 365nm Blacklight (NDT) de 100-240V; para la degradación de la lignina, se mantuvo en contacto con oxígeno (en exceso) para que la reacción fuera fuertemente oxidada y ayudara a la dispersión del catalizador. Se realizó un muestreo de 10 mL cada 15 minutos, en la que se evaluó una medición de absorbancia, fue realizado en un espectrofotómetro; y así, se pudo analizar la disminución de concentración a través del tiempo, se resume en la figura 53. Se evaluó la cinética para cada sistema obtenido en el apéndice 2.

Para la obtención de una medición de absorbancia con un margen de error pequeño, se realizó una centrifugación durante 5 min para cada muestreo [Liu B. y col., 2008], esto, con el fin de que no fuera involucrado el catalizador en la lectura de la absorbancia.

La medición del valor de absorbancia se hizo a una longitud de onda específica; esta longitud indicó el valor en la que la muestra absorbió la mayor cantidad de luz. Para esto, se realizó un análisis del compuesto (lignina) a la concentración que se refirió anteriormente, se obtuvo una gráfica con un valor de absorbancia máxima a 289 nm, se observa en la figura 51.

La radiación UV logró la transformación de lignina en productos tales como,  $\text{CO}_2$  y agua; luego de un tiempo de irradiación, la absorbancia tendió a decrecer con respecto al tiempo, observado en la figura 52.

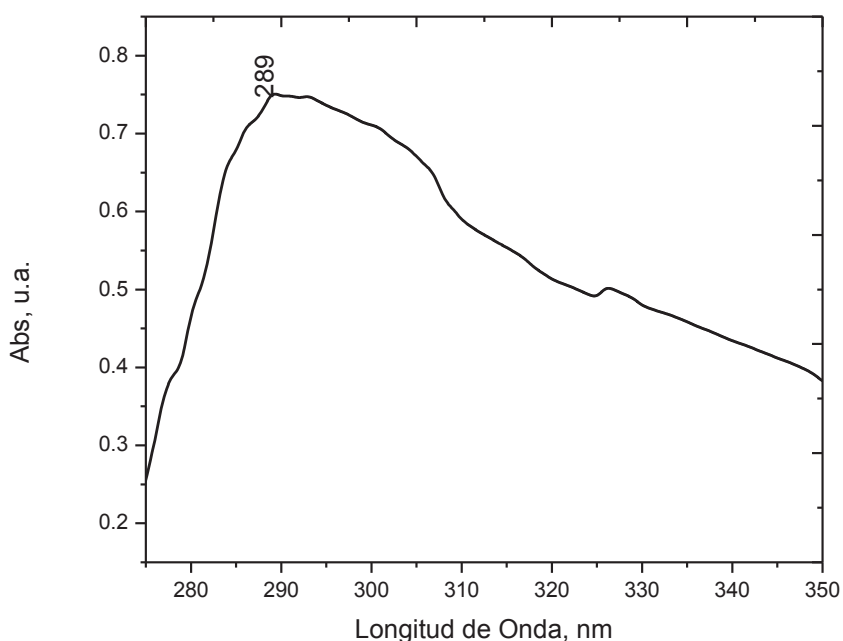


Figura 51. Análisis de absorbancia vs longitud de onda de lignina

Se tuvieron diversos sistemas como ya se mencionó en el capítulo I, en donde se analizó la trayectoria para la degradación de lignina, se mostró en el mecanismo propuesto en esta investigación (Apéndice 2); cabe mencionar que los resultados de concentración vs tiempo para los catalizadores, se observan en la figura 53, consistió en un decremento de concentración de lignina. Para cada uno de los sistemas propuestos de catalizador soportado, la degradación de reactivo fue más rápida, que la titania pura en su fase cristalina anatasa.

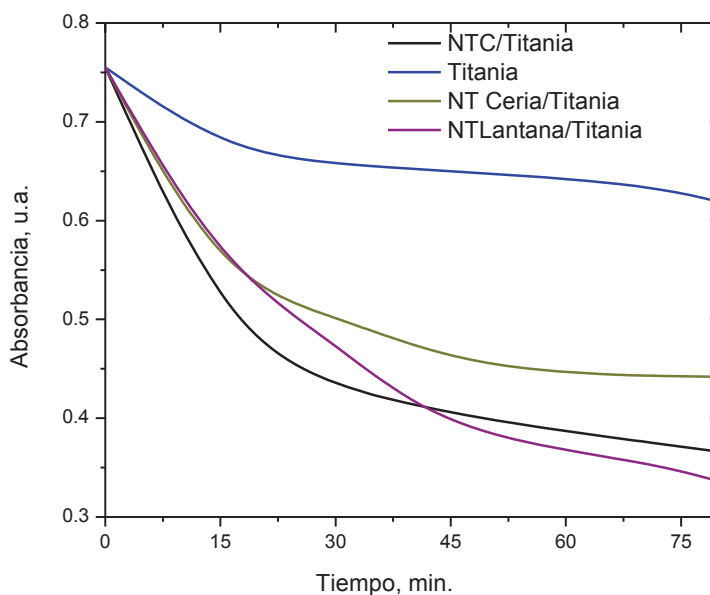


Figura 52. Gráfica de absorbanza vs tiempo, degradación de lignina por diversos catalizadores

Los catalizadores que se propusieron, son un medio de comparación con el material de  $\text{TiO}_2$ , que fue un semiconductor muy efectivo para la degradación de colorantes y cualquier tipo de compuestos orgánicos, que fueron referidos en el capítulo 2 en los antecedentes.

En la fotodegradación de lignina, se encontraron valores de concentración de 7.65 PPM a través de 90 minutos, para el sistema que se conformó por titania pura (degradación de 23.5%); mientras que el catalizador que inició con una mayor actividad fotocatalítica, fue el sistema de NT-C/ $\text{TiO}_2$ , para el que se llegó a obtener un valor de concentración de 4.75 PPM, sin embargo, el mejor sistema de catalizador que mejoró la fotodegradación de reactivo, fue la impregnación de NT-lantana/ titania, ya que el valor de concentración final fue de 4.31 PPM. Por último otro de los sistemas que se propusieron, fue integrado por la impregnación de NT-ceria/ titania con una concentración final de 5.89 PPM.

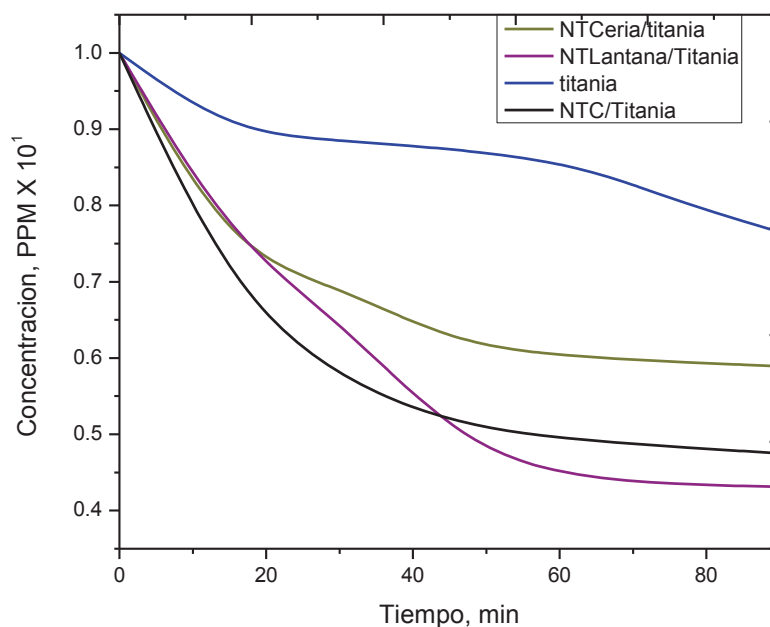


Figura 53. Gráfica concentración vs tiempo, degradación de lignina por diversos catalizadores.

Los resultados obtenidos, cumplieron con la hipótesis que se propuso, correspondiendo así a la contribución en el decremento de la concentración de lignina; sin embargo se realizó un estudio [Apéndice 2], en el que se determinó la cantidad de O<sub>2</sub> requerido por la reacción, donde intervino el reactivo de lignina y como productos finales el CO<sub>2</sub> y agua. Se realizó un estudio estequiométrico en base a la concentración de lignina; se encontró una cantidad de 0.0074 g/L para el oxígeno, que fue mucho mayor la cantidad de O<sub>2</sub> absorbido en el agua a las condiciones del proceso [Tabla 9]. Posteriormente, se aplicó el método diferencial [apéndice 2] a partir del cual, se obtuvo el orden de reacción para cada sistema de catalizador que fue estudiado.

A partir de los resultados, mostrados en la figura 53, se propuso realizar un estudio de optimización en las variables de temperatura y concentración inicial del catalizador, las cuales se presentan a continuación.

Tabla 7. Porcentaje de degradación de lignina en sistemas de catalizadores; Titania, NT-Ceria/Titania, NT-Lantana/Titania, NTC/Titania

| Catalizador           | Porcentaje de degradación final |
|-----------------------|---------------------------------|
| Titania               | 23.5                            |
| NT- Ceria /Titania    | 41.1                            |
| NT- Lantana / Titania | 56.9                            |
| NTC / Titania         | 52.5                            |

Para este estudio, se recurrió a un análisis de diseño factorial con 2 variables, en las cuales tomaron valores de 25, 40 y 60°C; con respecto a la cantidad de catalizador, se tomaron valores de 0.1, 0.2, 0.3 g / 100 mL de solución. Por lo que, cada variable tuvo tres niveles, es decir que resultó 9 combinaciones experimentales.

Se aplicó el diseño factorial propuesto, para el caso de la corrida 1,4 y 7, y a partir de los resultados se obtuvo la figura 54. Se apreció que la cantidad de catalizador es un factor sensible para la reacción fotocatalítica de lignina, ya que se obtuvo una degradación mayor de reactivo con el aumento de NT-lantana / titania a una temperatura de 25 °C. Se realizó la reacción a un tiempo de 90 minutos y fue encontrado que para 0.3 g de catalizador de solución, un porcentaje de degradación de lignina mayor que a 0.1 y 0.2 g. La degradación alcanzada para 0.1g fue de 56.9, mientras que para la cantidad de catalizador de 0.2g fue de 76.9, y por último, a una concentración de 0.3 g/ 100 ml de solución, se obtuvo la mayor degradación de lignina con 95.4%.

Al analizar la tendencia de las reacciones (gráfica 54), para los 3 casos en los que se varía la cantidad de catalizador se observó que fue relativamente semejante. La velocidad de reacción fue más rápida y se obtuvo una mayor degradación para 0.3 g/100mL; sin embargo, se observó que a partir de los 70 minutos prácticamente la degradación permaneció constante para cada una de las diferentes condiciones de concentración.

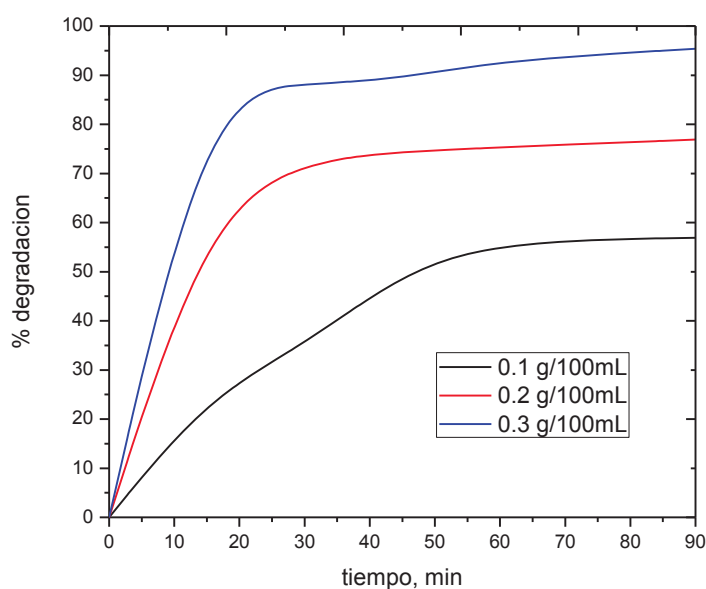


Figura 54. Gráfico de porcentaje degradación de lignina vs tiempo, 0.1, 0.2 y 0.3 g /100 mL de catalizador, NT-lantana / titania

Para la gráfica 55, tenemos la relación de 0.1g/100mL de catalizador, se varió la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción.

Los resultados que fueron obtenidos en la reacción al cabo de los primeros 20 minutos, presentó una degradación más rápida para la lignina a la temperatura de 60°C, sin embargo, a los 40 minutos se estabilizó la reacción, obteniendo así una degradación de 49.6%.

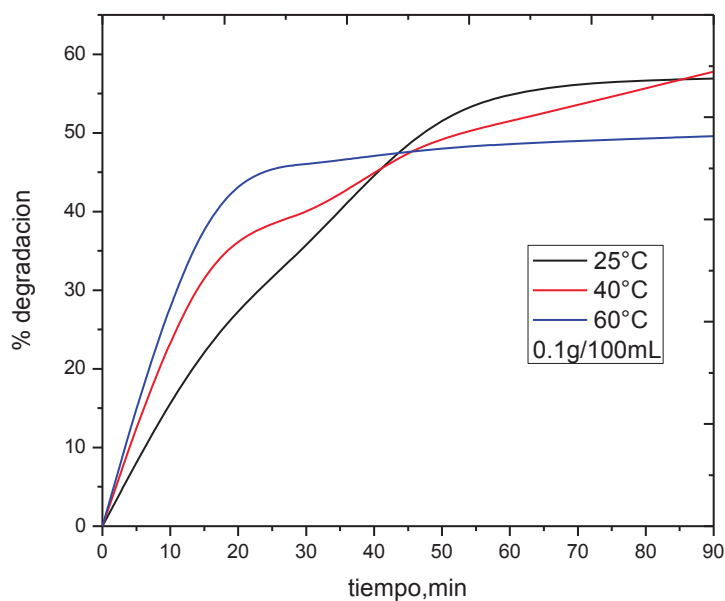


Figura 55. Gráfico de porcentaje degradación de lignina vs tiempo, 0.1 g /100 mL de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania

Para la reacción a 40°C y cantidad de catalizador de 0.1g/100ml de solución, se obtuvo una degradación de lignina de 57.8% en 90 minutos de reacción; se observa en la presente gráfica las condiciones mencionadas, la tendencia de la línea o porcentaje de degradación no tendió a estabilizarse, caso contrario para las condiciones de reacción de 25°C, en la que se obtuvo un 56.9%.

En la figura 56, se analiza la reacción a las condiciones de temperatura de 25, 40 y 60°C para una carga de catalizador de 0.2g/100mL de solución. A estas condiciones, se observa que la tendencia de la reacción es semejante para los 3 casos de temperatura, se obtuvieron resultados muy cercanos.

Para la temperatura de 25°C, se obtuvo la degradación de 76.3%, para 40°C el resultado fue de 75.6% y para la temperatura de 60°C se obtuvo el 73%. Para las 3 reacciones se inició a estabilizar entre los 40 y 50 minutos.

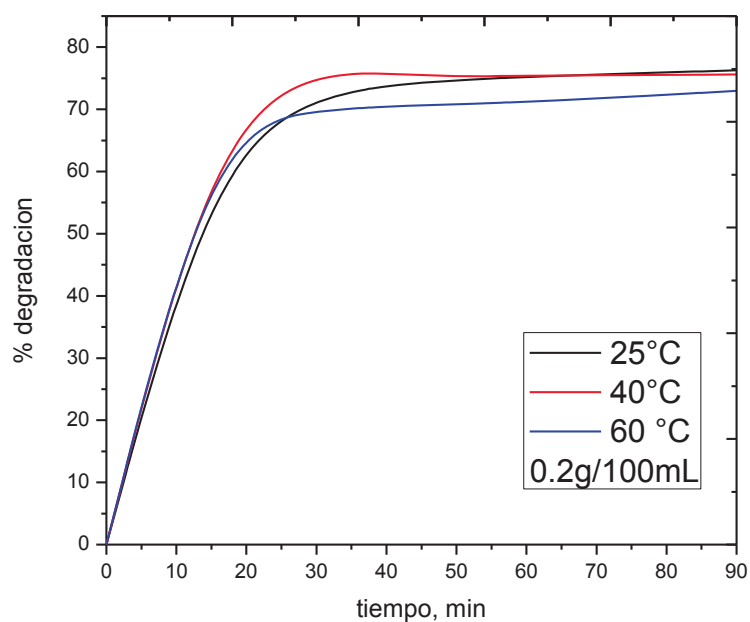


Figura 56. Gráfico de porcentaje degradación de lignina vs tiempo, 0.2 g /100 ml de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania

La figura 57, nos mostró las reacciones a condiciones de 0.3 g/100mL de catalizador y a temperaturas de 25, 40 y 60°C. Se observa en la figura que la degradación se dio de manera más rápida que el caso de la figura 55 o 56, a las condiciones de catalizador respectivas. Se obtuvieron como resultados una degradación más alta.

En la reacción a 60°C se obtuvo un porcentaje de degradación de 92.7; en el caso de la temperatura de 40°C resultó un valor de 94.5%, y para 25°C se tuvo el 95.4% de degradación de la molécula de lignina.

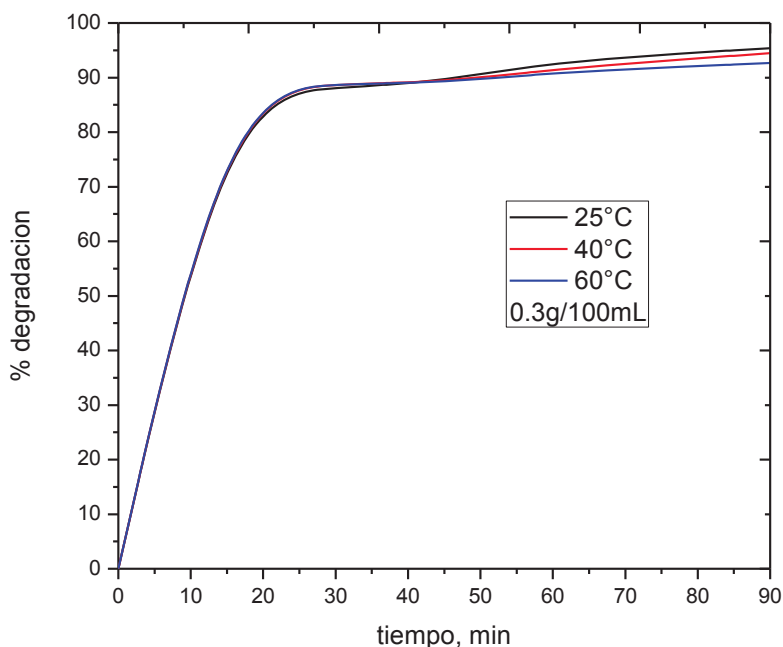


Figura 57. Gráfico de porcentaje de degradación de lignina vs tiempo, 0.3 g /100 ml de catalizador a 25, 40 y 60°C, NT-lantana / titania

A continuación se realiza el análisis del diseño de experimentos, en el cual se consideró efectuar 2 réplicas con el fin de lograr mayor información y se evaluó el error de respuesta en el muestreo. Los resultados se resumieron en la tabla 8 donde se muestran los efectos estimados de la temperatura, concentración e interacciones. También se mostró el error normal de cada uno de ellos, el cual es una medida del error de muestreo. El resultado fue un valor por debajo del factor lo que implica que este efecto es significativo y en el caso de la temperatura fue un margen pequeño en comparación al efecto de la variación de catalizador. El efecto de un factor se definió como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de este.

Tabla 8. Efectos estimados para la concentración de lignina

| Factor           | Efecto     | Error     |
|------------------|------------|-----------|
| A:Temperatura    | -0.0276667 | 0.0111213 |
| B: Concentración | -0.484774  | 0.0111213 |
| AB:              | 0.0506667  | 0.0136207 |
| Promedio         | 0.322778   | 0.0101523 |

Para que las respuestas de los efectos del diseño factorial fuera más visual, se realizó un gráfico de Pareto, de probabilidad normal y por último de efectos principales.

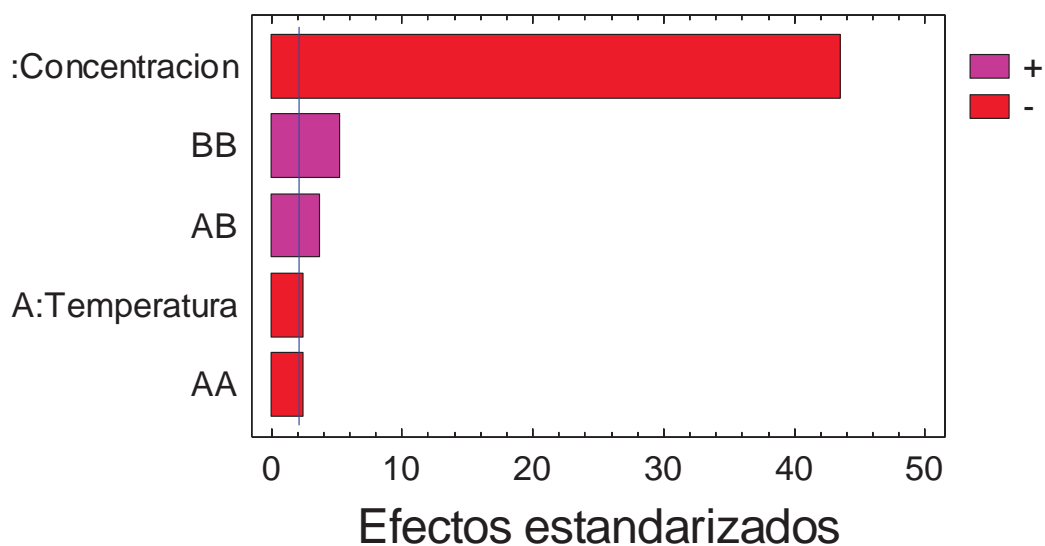


Figura 58. Gráfico de Pareto estandarizado para concentración de lignina.

La figura 58, nos indica la importancia que tuvo cada uno de los efectos; concentración, temperatura e interacciones de estas, (eje "Y"). El tamaño comparativo es un indicativo de la significancia estadística. De este se desprende que el factor de

concentración posee el mayor peso en el valor de respuesta. Posteriormente se realizó el gráfico de probabilidad normal, en la que se refleja la misma tendencia al gráfico de Pareto.

La interpretación de este gráfico es mostrar los datos normalizados, aquellos que no caigan sobre una línea recta son los que den mayor explicación (o peso) sobre la respuesta. El hecho de que el factor concentración fuera el más alejado de esa línea nos demostró que este es el que posee la mayor influencia sobre la respuesta (concentración de lignina). También que la interacción Concentración-Temperatura es más importante que el efecto de la temperatura por si solo.

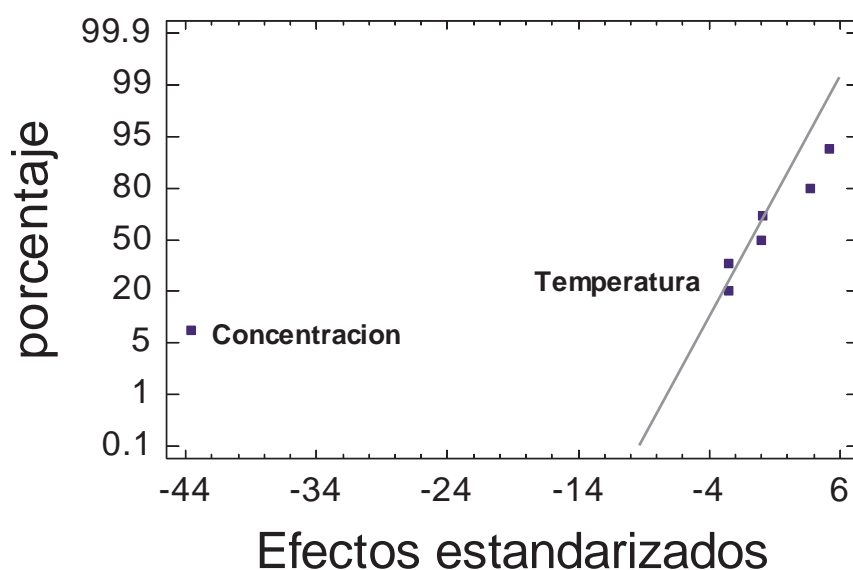


Figura 59. Gráfico de probabilidad normal de efectos estandarizados para concentración de lignina

Posteriormente al estudio del comportamiento de los efectos, se realizó un complemento del análisis de varianza para las variables de temperatura y cantidad de catalizador, y se obtiene un gráfico de efectos (figura 60).

El resultado se muestra en la figura 60, donde los valores 1, 0 y -1, corresponden al nivel alto, intermedio y bajo, respectivamente. A mayor concentración de catalizador (nivel alto) disminuyó más rápido la cantidad de lignina, mientras que para el factor de temperatura no se encontró una respuesta significativa dado que la pendiente es prácticamente plana.

Es importante especificar que el diseño que se propuso  $3^2$ , nos ayudó a encontrar que existe una curvatura en la respuesta ya que como se observa en la figura 60, la tendencia de respuesta vs. efectos no es lineal. Lo cual nos indicó que fue acertado incluir un valor intermedio.

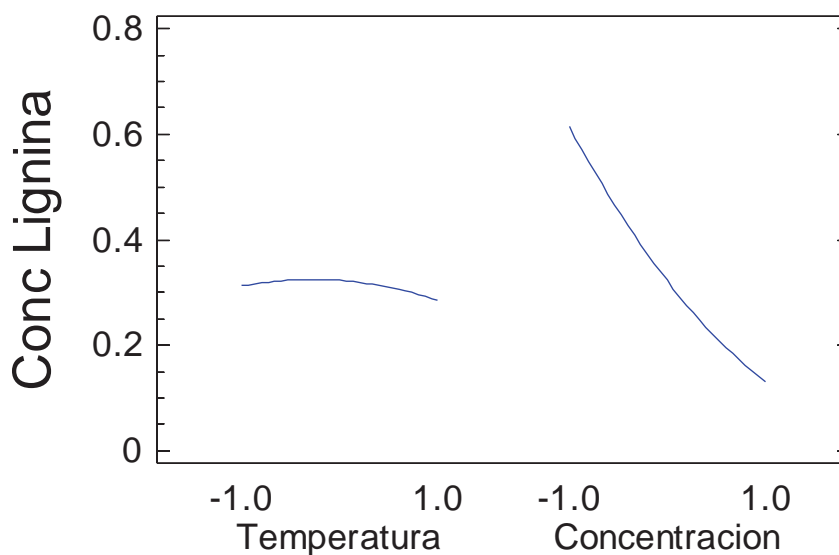


Figura 60. Gráfico de efectos principales para concentración de lignina

Por último se pudo reflejar en este análisis, que se realizó un diseño de experimentos con 3 niveles y dos factores específicos, tales como temperatura y cantidad de catalizador, fueron variables que afectaron la reacción de fotodegradación



de la molécula de lignina, y esto se vio reflejado en el decremento en su concentración. De igual forma se observó que el factor principal en este estudio es la concentración de catalizador, reflejado en los gráficos 58, 59 y 60.

Se observó que al incremento de concentración de catalizador, se obtuvo un crecimiento proporcional de fotodegradación de lignina. Determinando que a un tiempo de 30 min de reacción se alcanzó para 0.3g/100 mL de solución cerca del 90%. Considerando que para el uso de cantidades mayores de catalizador, a las que se utilizaron en el diseño propuesto (0.1, 0.2, 0.3 g/100mL), podría no ser conveniente, ya que se encontró una degradación final por arriba del 95% a 90 minutos de reacción. Para el caso de la temperatura, se observaron cambios que no beneficiaron a la fotodegradación de la lignina. Un factor importante fue la retención de oxígeno en la reacción, ya que a 0.3g/100 mL y con variación de temperatura, se lograron valores de degradación muy cercanos, por lo que es más conveniente efectuarla a 25°C. Se concluyó que la optimización de variables en el proceso de reacción fotocatalítica, resultó favorable en la degradación de lignina a 0.3g/100 mL de solución y a una temperatura de 25°C.

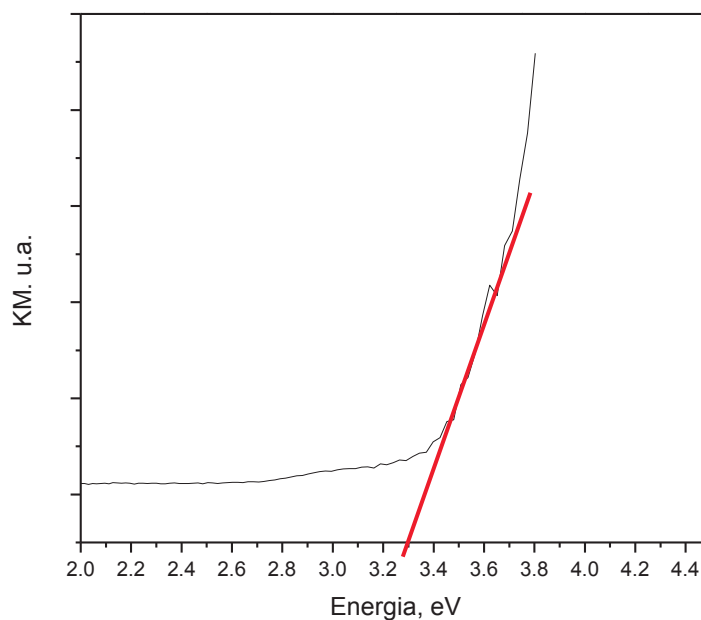
La tabla 9, nos muestra la cantidad de oxígeno que es absorbido a diferentes condiciones de temperatura. Las condiciones a las que se encontraron la mayor actividad en la reacción para la fotodegradación de la lignina, fue a una temperatura de 25°C. A ese valor, la cantidad de oxígeno disuelto fue de 8.11 mg/L. Un factor importante en la reacción, fue la cantidad del oxígeno que estuviera en exceso, y así mismo, justifique el empleo de un reactor tipo batch para encontrar la cinética de la reacción respectiva. En el apéndice 2, se encuentra el cálculo realizado sobre la cantidad de oxígeno requerido por la reacción.

Tabla 9. Cantidad de O<sub>2</sub> absorbido en el agua a diferentes temperaturas.

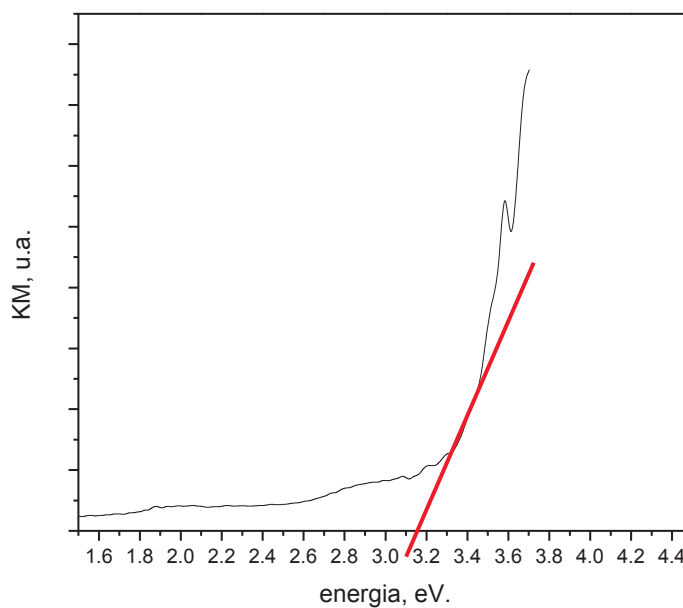
| Temperatura °C | Oxigeno(mg/L) | Temperatura °C | Oxigeno (mg/L) |
|----------------|---------------|----------------|----------------|
| 0              | 14.16         | 18             | 9.18           |
| 1              | 13.77         | 19             | 9.01           |
| 2              | 13.40         | 20             | 8.84           |
| 3              | 13.05         | 21             | 8.68           |
| 4              | 12.70         | 22             | 8.53           |
| 5              | 12.37         | 23             | 8.38           |
| 6              | 12.06         | 24             | 8.25           |
| 7              | 11.76         | 25             | 8.11           |
| 8              | 11.47         | 26             | 7.99           |
| 9              | 11.19         | 27             | 7.86           |
| 10             | 10.92         | 28             | 7.75           |
| 11             | 10.67         | 29             | 7.64           |
| 12             | 10.43         | 30             | 7.53           |
| 13             | 10.20         | 31             | 7.42           |
| 14             | 9.98          | 32             | 7.32           |
| 15             | 9.76          | 33             | 7.22           |
| 16             | 9.56          | 34             | 7.13           |
| 17             | 9.37          | 35             | 7.04           |

#### 4.1.7. Espectroscopía UV-vis

Con la finalidad de determinar el valor de la brecha de energía prohibida (*gap*), se utilizaron unidades Kubelka-Munk (K-M). Se siguió la metodología descrita en el capítulo 3. Esta energía se asoció con cambios en la estructura, incorporación de promotor a la fase activa y a la cantidad de defectos en los materiales. Las figuras 61 y 62 nos permitieron apreciar la forma en la que se determinaron gráficamente estos valores. Se siguió el mismo procedimiento, se obtuvieron los valores del material de la titania en su fase anatasa y del impregnado NT-lantana/titania, en el que se encontró la mayor degradación.



Grafica 61. Estimación de energía de *gap*, titania.



Grafica 62. Estimación de energía de *gap*, NT-lantana/titania.



Se obtuvo como resultado, para el material de titania pura, un valor de energía aproximado de 3.3, el cual fue mucho mayor al material impregnado, para el cual se obtuvo un valor de 3.15. Recapitulando, fue esencial para la actividad fotocatalítica que la brecha fuera menor para el sistema impregnado en comparación con óxido de titanio puro, ya que la energía que se requirió para la excitación de electrones fue menor, en consecuencia aumentó la probabilidad de las reacciones de oxidación y reducción y este resultado fue evidente en la degradación observada.

De lo cual se concluye que, la incorporación de nanotubos de lantana presentó un cambio favorable en la actividad de titania, en la que actúa como promotor.

### Discusión

En este trabajo se estudió el comportamiento fotocatalítico de sistemas conformados por nanoestructuras impregnadas sobre el  $\text{TiO}_2$  para la fotodegradación de la molécula de lignina, este material contiene una fase cristalina altamente activa. Los materiales nanoestructurados actuaron como promotores sobre la estructura de titania, se analizaron sus propiedades superficiales, electrónicas así como su eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de la molécula para cada material impregnado o sin impregnar.

Por medio del método sol gel se obtuvo un material en la cual prevaleció la fase anatasa a la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ . Se encontró una combinación aceptable del material cristalino-área superficial, ya que a mayores temperaturas obtuvimos áreas más pequeñas y cristalinas. Se realizó la evaluación de su área superficial obteniendo un valor de  $96.37 \text{ m}^2/\text{g}$ , siendo este mayor al utilizado en la investigación de Dahm A. y col., de  $58.8 \text{ m}^2/\text{g}$  para la fase cristalina. Es bien sabido que mientras el área superficial sea grande, aumenta las probabilidades catalíticas.



Las condiciones que se establecieron para el método hidrotérmico a las que sufrieron cambios morfológicos y geométricos los materiales de ceria y lantana, se observó que el uso de sales precursoras como reactivos en el tratamiento con NaOH (Acosta B. y col.) o en nuestro caso, que se utilizó óxidos de estos materiales a la misma temperatura y tiempo de tratamiento, no interrumpió la formación de nanotubos para el material de ceria, mientras que para el compuesto de lantana no se completó la formación, ya que las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción no fueron apropiadas para este material, resultando que la velocidad de reacción es muy pequeña, en lo cual se requiere un aumento de temperatura o tiempo.

La actividad fotocatalítica fue afectada debido a la incorporación de óxidos promotores sobre la fase activa, durante la impregnación, y como consecuencia favoreció la degradación de la lignina mostrada en la figura 52. Se reflejó un aumento de interacciones entre el catalizador impregnado y el flujo de fotones, observado en la velocidad de reacción logrando degradaciones más favorables.

Un factor importante en las propiedades del catalizador, fueron los tamaños de partículas en cada sistema obtenido por medio la ecuación de Scherrer, provocaron que en los materiales de NT-lantana/titania y NT-carbono/titania, los promotores (nanotubos) cedieran su área superficial para que se depositaran las partículas de titania. Para estos sistemas se lograron velocidades de reacción más rápidas y áreas superficiales más pequeñas, analizando que no existió una relación proporcional para estos.

Se logró optimizar las condiciones de reacción por medio de un diseño factorial  $3^2$  al sistema de NT- lantana/titania, que fue en donde se logró el mayor porcentaje de degradación con un valor de 56.9% en 90 min.

Al incrementar la concentración del catalizador no siempre aumenta la actividad fotocatalítica, esto es debido al bloqueo de fotones en la solución. Para las condiciones de cantidad de catalizador si influyó en los resultados obtenidos, a causa de la sensibilidad existente con el reactivo. No fue conveniente aumentar más de 0.3 g en la concentración, ya que el porcentaje de degradación se logró más del 95 % en 90 min



siendo un valor mayor al que se presentó en las referencias en donde se encontró un 82% en 2 h, a diferentes condiciones de radiación y cantidad de catalizador (10mg/L) [Dahm y col.].

El aumento de temperatura para la figura 54, la velocidad de reacción fue más rápida a 60°C con respecto a 25 y 40 °C a un tiempo de 20 min, a los 40 min se vio que la velocidad se estabilizó para la temperatura de 60°C; mientras que en los casos de 25 y 40°C en donde sus velocidades fueron más lentas se requirió más tiempo para favorecer la degradación de la molécula. Se consideró que las temperaturas altas, el agotamiento de la molécula de oxígeno se ve afectado, sufriendo un desajuste para la reacción de oxidación.

Para la figura 55, se graficaron los resultados obtenidos para una concentración de 0.2g y variación en la temperatura, las velocidades de reacción fueron rápidas y de tendencias semejantes para los tres casos, esto fue a causa de una cantidad mayor de sitios activos que interactuaron con el reactivo. En la figura 56, las velocidades de reacción a un tiempo de 25 min comenzaron a estabilizarse y se encontraron valores del porcentaje de degradación por arriba del 85%. Las condiciones que se encontraron para obtener el mayor valor de degradación de la molécula (95.6% ) fue a 0.3g y 25°C.

El estudio realizado en este trabajo por espectroscopía UV-vis mostró que el material impregnado de NT-lantana/titania, existió la interacción entre estos materiales. En las figuras 60 y 61, se mostraron gráficamente los valores de la energía de la banda prohibida (brecha o *gap*) para los materiales puro (titania) e impregnado (NT-lantana/titania), se observó que surgió un desplazamiento de energía, garantizando que la impregnación del material se dio de manera adecuada y que no actúan como mezcla de óxidos, ya que si la energía existencial de este material fuera la misma al material de titania, no existiría interacción lantana-titania. La cual se hizo más evidente al obtener una degradación mayor en la molécula. La disminución de esta brecha o *gap*, derivó que fuera con mayor facilidad o más rápida la combinación de los pares electrón-hueco para la producción de reacciones de oxidación y reducción.

## CONCLUSIONES

La variación descendente de la concentración de la lignina a través del tiempo, por los catalizadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NT-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NT-CeO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NT-C}/\text{TiO}_2$ , se convirtió en evidencia directa de la fotodegradación de la molécula.

El empleo de óxidos impregnados sobre el  $\text{TiO}_2$  provocó un efecto favorable para la actividad fotocatalítica comparándose con el sistema sin impregnación (titania pura):

- El sistema  $\text{NT-C}/\text{titania}$  fue el catalizador que presentó una velocidad de reacción mayor al tiempo de 20 min, y al término de la reacción se obtuvo un porcentaje de degradación de 52.5 %.
- El sistema  $\text{NT-lantana}/\text{titania}$ , logró la mayor fotodegradación de lignina, con un valor del 56% en un tiempo de 90 min, por lo que se consideró fue el mejor sistema estudiado. Sin embargo, se encontró la menor área de superficie, se analizó que la actividad de este no fue directamente proporcional con su área de  $61.21 \text{ m}^2/\text{g}$ . La cual, nos indicó que la actividad fotocatalítica está relacionada más con otros factores, tales como defectos en el catalizador, encontrándose mayores sitios activos.

La síntesis de las nanoestructuras mediante el estudio hidrotérmico con  $\text{NaOH}$  a  $150^\circ\text{C}$  por 72 h, se obtuvieron materiales huecos en el caso de ceria; y para el caso de la lantana se encontraron estructuras en crecimiento y de longitudes prolongadas, concluyendo que las condiciones a las que se realizó el tratamiento no fueron las adecuadas para este material.

Además se encontró que el tamaño de los nanotubos de lantana, fue mucho más grande a la titania; teniendo un comportamiento diferente a los otros sistemas propuestos e influyendo en la actividad fotocatalítica.



Por medio del diseño de experimentos  $3^2$  en él que se propuso optimizar las condiciones de reacción, se logró el valor de 95.6% de degradación de la lignina a 90 min a una concentración de 0.3g de NT-lantana/titania y una temperatura de 25°C.

La medición del gap que se realizó para la titania nos indica la energía requerida para la producción de pares electrón-hueco, del mismo modo se obtuvo para el sistema conformado por NT- lantana/titania, obteniendo un decremento en este valor. Indicando que este último catalizador fue más favorable para la generación de pares electrón-hueco, en la cual mejoró la actividad fotocatalítica para la reacción de degradación de la lignina.



### RECOMENDACIONES

- Emplear una radiación interna en el reactor, para determinar el efecto de la eficiencia para la degradación de la molécula de lignina.
- Evaluar la influencia que se logra en la actividad fotocatalítica, variando la relación en la concentración promotor-fase activa.
- Emplear aguas residuales industriales para la degradación de lignina, a las condiciones óptimas que se determinó en esta investigación y usar el mejor sistema como catalizador.

---

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- **Acosta B., Rangel R., 2009.** "Estudio de catalizadores de Au soportados en nanoestructuras de Ceria y óxidos mixtos de Lantanidos ( $Ce_{1-x}M_xO_{2+\delta}$ ) para el abatimiento de contaminantes atmosféricos" Tesis de maestría (2009)
- **Liu B., Zeng C., 2008.** "Carbon Nanotubes Supported Mesoporous Mesorystals of Anatase  $TiO_2$ " Chem. Mater, 20, 2711-2718
- **Liu S., Lim M., Fabris R., Chow C., Drikas M., Amal R. 2008.** "TiO<sub>2</sub> photocatalysis of natural organic matter in surface water: impact on trihalomethane and haloacetic acid formation potential" Environ.Sci. Technol., 42, 6218-6223.
- **Chen G., Xu C., Song X., Zhao W., Ding Y., Sun S., 2007.** "Interface Reaction Route to Two Different Kinds of CeO<sub>2</sub> Nanotubes", Inorganic Chemistry 47,723-728
- **Paul T., Miller P., Strathmann T., 2007.** " Visible-Light-Mediated TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents" Environ. Sci. Technol., 41,4720-4727
- **Jiang X., Wang T., 2007.** "Influence preparation method on Morphology and Photocatalysis activity of nanostructure TiO<sub>2</sub>" Environ. Sci. Technol,41, 4441-4446.

- **Deemeestere K., Dewulf J., Van Langenhove H., 2007.** " Heterogeneous photocatalysis as an abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art". Critical reviews in Environmental Science and Technology, 37:489-538.
- **Menzel R., Peiro´ A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P., 2006.** "Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures", Chem. Mater, 18, 6059-6068
- **Zhao D. , Han E., Wu X., Guan H., 2006.** "Hydrothermal synthesis of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes in supercritical water" Materials Letters 6059-6068
- **Montgomery D., 2006,** "Diseño y análisis de experimentos" Ed. Limusa Wiley, ed. 29, México, 170-250.
- **Tsai C., Teng H., 2005.** "Structural Features of Nanotubes Synthentized from NaOH Treatment on TiO<sub>2</sub> with Different Post-Treatment" Chem. Matter, 2006,18,367-373.
- **Weibel A., Bouchet R., Boulc´h F., Knauth P., 2005,** "The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle siza in nanocrystalline anatase powders" Chem. Mater. 17, 2378-2385.
- **Sattler C., Oliveira L., Tzschirner M., Machado A.E.H., 2004.** "Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents". Energy, 835-843
- **Fuentes S., Díaz G., 2004** "Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX?" 55-85

- **Mills A., Valenzuela M., 2004.** "Semiconductores y fotocatalisis" Revista de Materiales avanzados, 2, 19-22
- **Cabrera M., Brandi R., Alfano O., Cassano A., 2004.** "Propiedades ópticas para el diseño de los sistemas fotocatalíticos de lecho suspendido dedicados al abatimiento de la contaminación en medios acuosos". INTEC, 3450,3000
- **Medina J., Garcia J., Frausto C., Calixto S., 2004.** "Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación de fenol", Revista Mexicana de Ingeniería Química. Año/vol. 4, número 002. pp191-200.
- **Dhage S. R., Gaikwad S.P., Muthukumar P., Ravi V., 2004.** "Synthesis of  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  by citrate gel method" Materials Letters 58 (2004) 2704-2706
- **Dahm A., Lucia L., 2004.** "Titanium dioxide catalyzed photodegradation of lignin in industrial effluents" Ind. Eng. Chem. 43, 7996-8000.
- **Liquiang J., Xiaojun S., Baifu X., Baiqi W., Weimin C., Honggang F., 2004.** "The preparation and characterization of La doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activity" Journal of Solid State Chemistry 177, 3375-3382
- **Deganello F., Martorona A., 2002.** "Phase analysis and Oxygen storage capacity of Ceria-Lanthana-Based TWC promoters prepared by sol-gel routes" Journal of Solid State Chemistry 163, 527-533.

- **Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., 2002.** "Comparison of different advance oxidation processes for phenol degradation" Water Research, 36, 1034-1042.
- **Trovarelli A., 2002.** "Catalysis by ceria and related materials" Catalytic Science Series, Ed. Academic Press Inc, 2, 21-31.
- **Hamill, N., Hardacre C., Barth J., Kalin R., Cunningham, J., 2001.** "Gas-phase photocatalytic oxidation of dichlorobutenes" Environ. Sci. Technol. 35, 2823-2827.
- **Wu W., Lias L., Lien C., Lin J. 2001.** "FTIR study of adsorption, thermal reactions and photochemistry of benzene on powdered TiO<sub>2</sub>, Phys. Chem. 3, 4456-4461.
- **Gil S. y Rodríguez E. 2001.** "Determinación de la banda de energía prohibida de semiconductores" Física re-Creativa, Prentice Hall, 1-3.
- **Smith J.M. 2001.** "Ingeniería de la Cinética Química" Editorial CECSA, decima tercera reimpression, México. 69-75.
- **Ding Z. Lu G and Greenfield P., 2000.** "Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water" J. Phys. Chem. 104, 4815-4820.
- **Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. 1999.** "Photocatalytic decomposition of benzene over TiO<sub>2</sub> in a humidified airstream" Phys. Chem. 1, 4903-4908.
- **Atkins P. and Jones L., 1998.** "Química. Moléculas. Cambio" Ediciones Omega S.A. Barcelona España, 14-18.

- **Anpo M., 1997.** "Photocatalysis on titanium oxide catalysts. Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light." Catalysis Surveys from Japan 169-179.
- **Papp J., Soled S., Dwight K., Wold A., 1994.** "Surface Acidify and Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{W}_0_3/\text{TiO}_2$ , and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  Phatocatalysts" Chem. Mater, 6, 496-500
- **Fuentes C., García M, 1992.** " Fotooxidación de componentes orgánicos" Revista de materiales avanzados. 3, 233-235
- **Garcés L., Mejia E., Santamaria J., 1994.** "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales". Semillero de investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA.
- **Fernandez-Alba A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J., 1994.** "Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales" Informe de vigilancia tecnológica.
- **Mansilla H., Lizama C., Gutarra A., Rodríguez J. 1994.** "Tratamiento de residuos líquidos de la industria de Celulosa y textil" capitulo 13.
- **Kobayakawa K. Sato Y. Nakamura S., Fujishima A. 1989.** Chem. Soc. Jpn. 62, 3433.

## APÉNDICE I

Cálculos realizados en el método sol gel

Para la obtención de los materiales puros, se requirió conocer las cantidades estequiométricas necesarias de cada una de la sales precursoras para cada material respectivo, así como la del agente que actuó como gelificante.

Tabla 10. Sales precursoras para la síntesis de materiales, método sol gel.

| Sal precursora   | Material                       |
|--|--------------------------------|
| Ti (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                | TiO <sub>2</sub>               |
| 2 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                           | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Ce (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O | CeO <sub>2</sub>               |

Se muestran la serie de cálculos realizados para el compuesto de TiO<sub>2</sub>. Se toma una base de 2 g de TiO<sub>2</sub>, y se determinó los moles necesarios de la sal.

Tabla 11. Propiedades de pesos para titania y propóxido de titanio

| Compuesto   | Peso Molecular |
|---|----------------|
| Ti (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 284.26         |
| TiO <sub>2</sub>  | 79.9           |

$$n = \frac{\textit{gramos}}{PM} = \frac{2g}{79.9} = 0.025mol$$



Se consideró una relación de 1 mol Ti (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a 1 mol de TiO<sub>2</sub>, obteniendo un valor de 0.025 mol para TiO<sub>2</sub>, y 7.115 g para Ti (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

A continuación se obtienen los moles reales de la sal, ya que tiene una pureza del 98%.

$$g_{reales} = \frac{7.115}{0.98} = 7.26g$$

$$\rho_{Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4} = 1.04 g/ml$$

$$v = \frac{7.26g}{1.04ml} = 6.98ml \text{ de propoxido de titanio}$$

De la misma manera, se realizaron los cálculos para etilenglicol, compuesto que actuó como agente gelificante en el proceso de la síntesis de TiO<sub>2</sub>.

Se tomó la misma proporción molar a la del Propoxido de Titanio, más un 20 % en exceso.

Tabla 12. Propiedades de agente gelificante, etilenglicol.

| Compuesto    | Peso Molecular | Densidad   |
|--------------|----------------|------------|
| Etilenglicol | 62.07          | 1.112 g/ml |

Para 0.025 mol de etilenglicol, encontramos los g requeridos y posteriormente el volumen.

$$m = 0.025mol * 62.07 \frac{g}{mol} = 1.55g$$

$$1.55 * 1.2 = 1.86g$$

$$v = \frac{1.86g}{1.112g/ml} = 1.673 ml \text{ de etilenglicol}$$



El agente gelificante y la sal precursora, son diluidas con agua destilada, tomando la relación de 1 g por 10 mL respectivamente. En base al valor obtenido se utilizó 19 ml de agua.

Para la síntesis de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , se realizaron los mismos cálculos al de la síntesis de titania, solo que las relaciones cambian en base a sus balances de ecuación.

## APÉNDICE 2

La actividad Fotocatalítica de los sistemas propuestos, ya mencionados anteriormente en el capítulo I, se estudiaron individualmente; es importante establecer gráficamente los pasos realizados para la obtención de la cinética en cada catalizador respectivo.

Se aplica la ecuación de reacción de primer orden, se integra y sustituye para los límites respectivos [Smith J., 2001].

$$-\frac{dCa}{dt} = KCa$$
$$\ln \frac{Ca_0}{Ca} = Kt$$

De los datos experimentales obtenidos, son ajustados a la ecuación logarítmica de concentración vs tiempo. Posteriormente se graficó, en el caso del sistema conformado por titania, y se obtuvo la figura 63. En el sistema sintetizado en su fase anatasa para el  $TiO_2$ , se analizó su reacción en 90 minutos, obteniendo el valor de una concentración de 7.6 PPM, o 23.5% de degradación. Para el sistema conformado por NT-ceria/titania, fue el catalizador que degradó con 41.1% a la lignina. Para los otros casos, se obtuvo un aumento de degradación con 52.5 y 56.9% para NT-C/titania y NT-lantana/titania, respectivamente.

En las graficas restantes, también se realizaron ajustes de primer orden en la reacción correspondiente a cada catalizador, para el sistema de catalizador NT-ceria/titania, se observa en la figura 65, del mismo modo se realizó para los sistemas de NT-C/titania en la figura 64, y NT-lantana/titania en la figura 66.

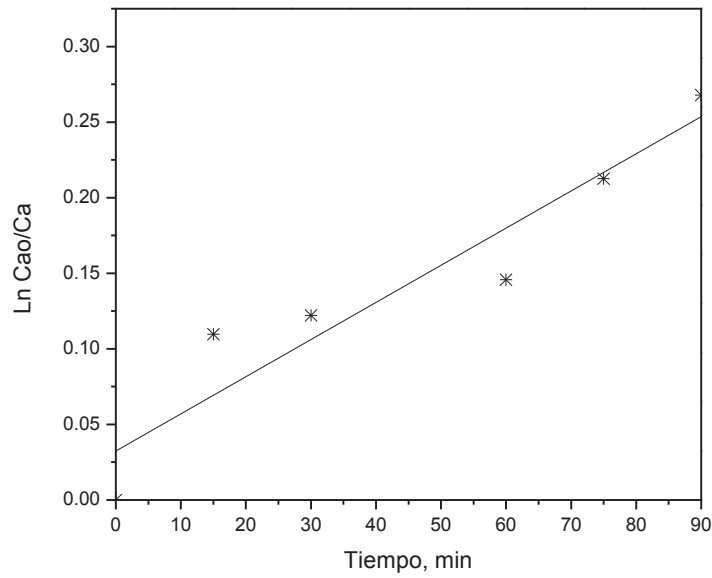


Figura 63. Reacción de primer orden,  $\text{TiO}_2$ .

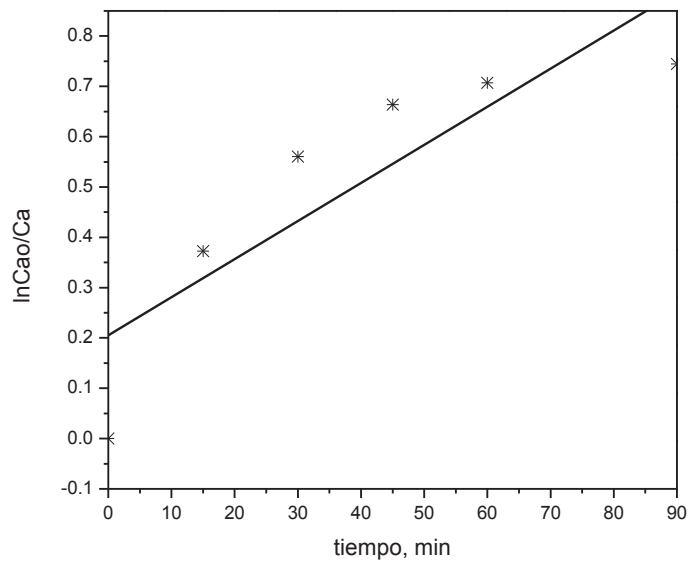
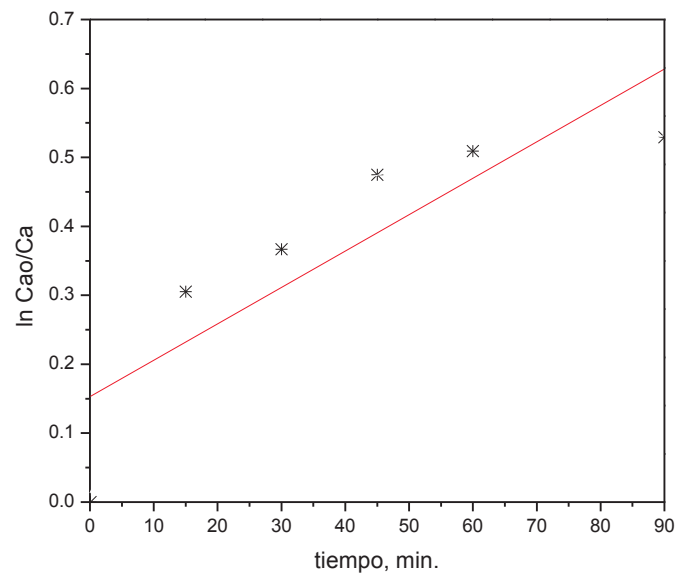
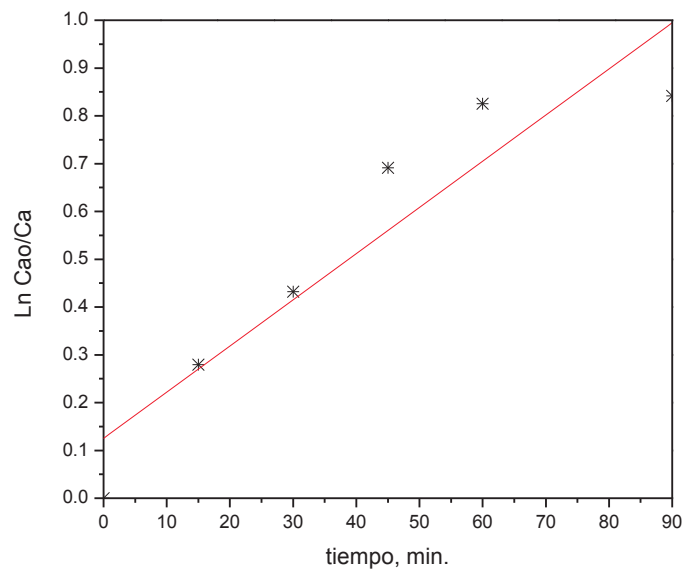


Figura 64. Reacción de primer orden, N-TC/  $\text{TiO}_2$

Figura 65. Reacción de primer orden, NT-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>Figura 66. Reacción de primer orden, NT-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Fueron determinadas las constantes de velocidad de reacción para cada sistema que fue estudiado, encontrándose que la velocidad es proporcional con la actividad fotocatalítica encontrada para cada catalizador.

En el caso de la titania es la que se obtuvo la menor degradación de lignina y su velocidad de reacción fue de  $0.0024\text{min}^{-1}$ . Teniendo que la reacción más rápida con un valor de  $0.00966\text{min}^{-1}$ , es para el sistema de NT-lantana/titania, siendo este, el que presenta mayor actividad.

Tabla 13. Constantes de velocidad de reacción

| Sistema            | k, $\text{min}^{-1}$ |
|--------------------|----------------------|
| titania            | 0.0024               |
| NT-lantana/titania | 0.00966              |
| NT-ceria/titania   | 0.00528              |
| NT-carbono/titania | 0.007                |

Se determinó la Energía de activación a la reacción de fotodegradación de lignina, empleando como catalizador el sistema de NT-lantana/titania; se utilizó la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona el efecto de la velocidad de reacción con la temperatura.

$$K = Ae^{-E/RT}$$

Se linealizó la ecuación anterior, posteriormente se realizó la grafica de los valores experimentales de las constantes de velocidad a sus diferentes temperaturas en su forma logarítmica.  $\ln k$  en función de  $1/T$ , llamada curva de Arrhenius, se trazó una línea a través de los datos graficados, se produjo una pendiente que es igual a  $-Ea/R$  [Smith J., 2001]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$



En la figura 57, donde se analizó el sistema de catalizador de NT-lantana/titania a temperaturas respectivas, se obtuvieron los valores de las constantes de reacción mediante el análisis de un ajuste lineal, mostrada en la tabla 14.

Tabla 14. Valor de K a diferentes temperaturas

| Temperatura ,NT-lantana / titania | 1/T       | Valor de k ( min <sup>-1</sup> ) | ln k   |
|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|--------|
| 25°C                              | 0.0033557 | 0.0097                           | -4.636 |
| 40°C                              | 0.003194  | 0.0084                           | -4.76  |
| 60°C                              | 0.003003  | 0.0057                           | -5.17  |

Se obtuvo el valor de  $E_a$  a partir de datos experimentales, siendo un valor negativo debido al decrecimiento de las constantes de velocidad con el aumento de temperatura.

$$E_a = -3027.79 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

El valor encontrado de la energía de activación, nos indica la energía requerida por la reacción. No se considera que sea un valor muy grande, eso explica que el catalizador posee centros activos.

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo batch, ya que las fases que se contemplan, son líquido (lignina) y sólido (catalizador). Esto se debió a la cantidad de oxígeno involucrado en el sistema. Por medio del peso molecular y concentración de la lignina, se calculó la cantidad en moles requeridos y se inicia un balance estequiométrico por elemento obtenido en la siguiente reacción.



Posteriormente se muestra el cálculo de oxígeno que requirió la reacción para que se llevara a cabo la oxidación, por medio de la siguiente expresión

$$\frac{C_{O_2}}{C_L} = \frac{(PM_{O_2})(n_{O_2})}{(PM_L)(n_L)} = \frac{g_{O_2}}{g_L} \times \frac{g_L}{L} = 0.0072 \frac{g_{O_2}}{L}$$

Resultando que se requiere 0.0072 g de oxígeno por litro de solución, siendo este un valor menor al oxígeno que es absorbido por el agua a las mismas condiciones (tabla 9). Por lo tanto, el sistema de reacción contuvo la cantidad necesaria de oxígeno para que se llevara la degradación en un reactor tipo batch.

#### Mecanismo propuesto de reacción

La molécula de lignina, sostiene dobles enlaces, fue uno de los factores de mayor problemática para su desintegración. Uno de los compuestos que la integran, es el fenol, que se caracteriza por tener un alto grado de acidez. En consecuencia un compuesto insoluble en agua que se disuelve en hidróxido de sodio. En la figura 67, se observan los pasos consecutivos del mecanismo propuesto, en la que, se atribuye la adición de radicales  $\text{OH}^\circ$  y  $\text{O}_2^\circ$ , obteniendo reacciones de oxidación [Demeestere K. y col.2001]. Generando compuestos tales como ácido oxálico y formaldehído como productos intermedios. Posteriormente a

través del mecanismo de Russell se obtiene los productos finales de la oxidación total [Hamill y col., 2001].

A continuación se especificaran los pasos continuos para la obtención de los productos de agua y bióxido de carbono que son mostrados en la figura 67.

Inicialmente se propuso la interacción entre la molécula de lignina y la generación de un hueco (superficie del catalizador), creando una densidad positiva en el anillo del fenol (polimerización). Posteriormente se da la abstracción de un átomo de  $H^+$ , obteniendo así un radical.

Se agrega un radical de oxígeno, causando el rompimiento de doble enlace en la posición orto, quedando una carga negativa. Surge la liberación de un anión OH, y se da la unión de doble enlace en la posición orto carbono-oxígeno, esto a causa de radicales libres; en el siguiente paso se da la rotura del anillo, provocado por el reajuste de cargas.

Se incide a activar nuevamente la especie, por el contacto de un hueco provocando una densidad positiva. Este descompensa a la molécula y sufre la rotura de doble enlace. Donde posteriormente se sustituye un radical super óxido para equilibrar las cargas, causando la liberación del formaldehido como anión.

Nuevamente se tiene un radical en la especie, ya lineal la estructura, lo que procede es romperla para obtener moléculas más pequeñas, y así la oxidación total pueda llevarse a cabo. Los radicales OH, causa el rompimiento de cadena [ Einaga y col.(1999) y Wu y col. (2001)]. Se agrega 2  $OH^\circ$ , teniendo como resultado la rotura del monómero. Estos son incorporados y se da la formación de uno de los productos intermedios analizados por la reacción de Kobayakama y col., en el año 1989, este producto se estudiara más adelante.

Se vuelve a generar un hueco a la molécula restante, atacando directamente al carbón con doble enlace, causando así una carga positiva.



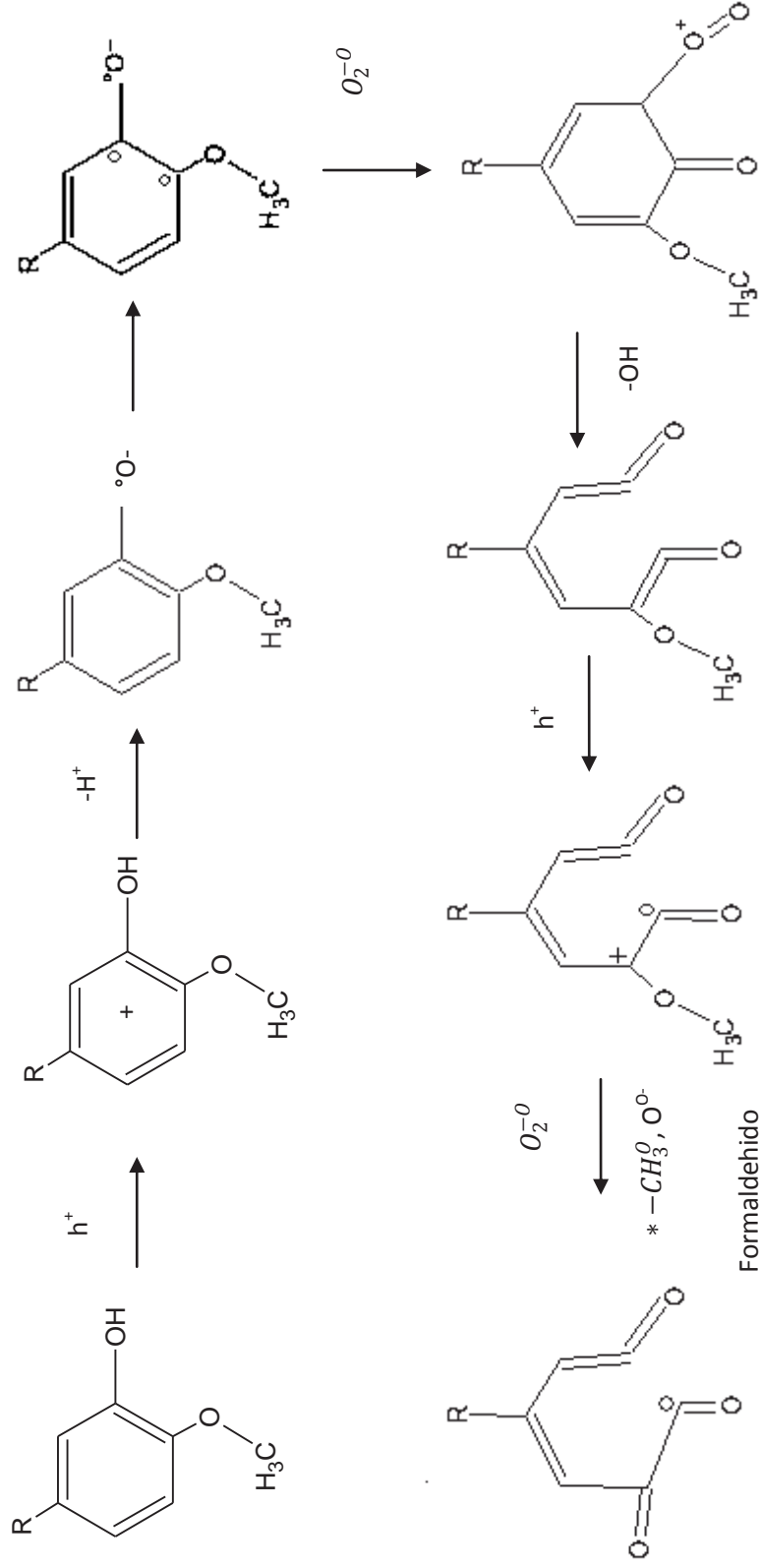
Posteriormente se incorpora un  $O_2^-$  causando una sustitución electrofílica, liberando un radical OH.

Teniendo una estructura con una carga negativa y por otro lado un carbón con radical; se introduce un radical hidroxilo nuevamente a la molécula, directamente hacia el radical libre; por otra parte el anión del oxígeno, modifica el enlace sencillo a doble con el carbono respectivo. Nuevamente se incorpora 2  $OH^\circ$  a la especie, con el objetivo de causar cadenas más simples, favoreciendo la degradación. Obteniendo así, otro producto intermedio, ácido oxálico.

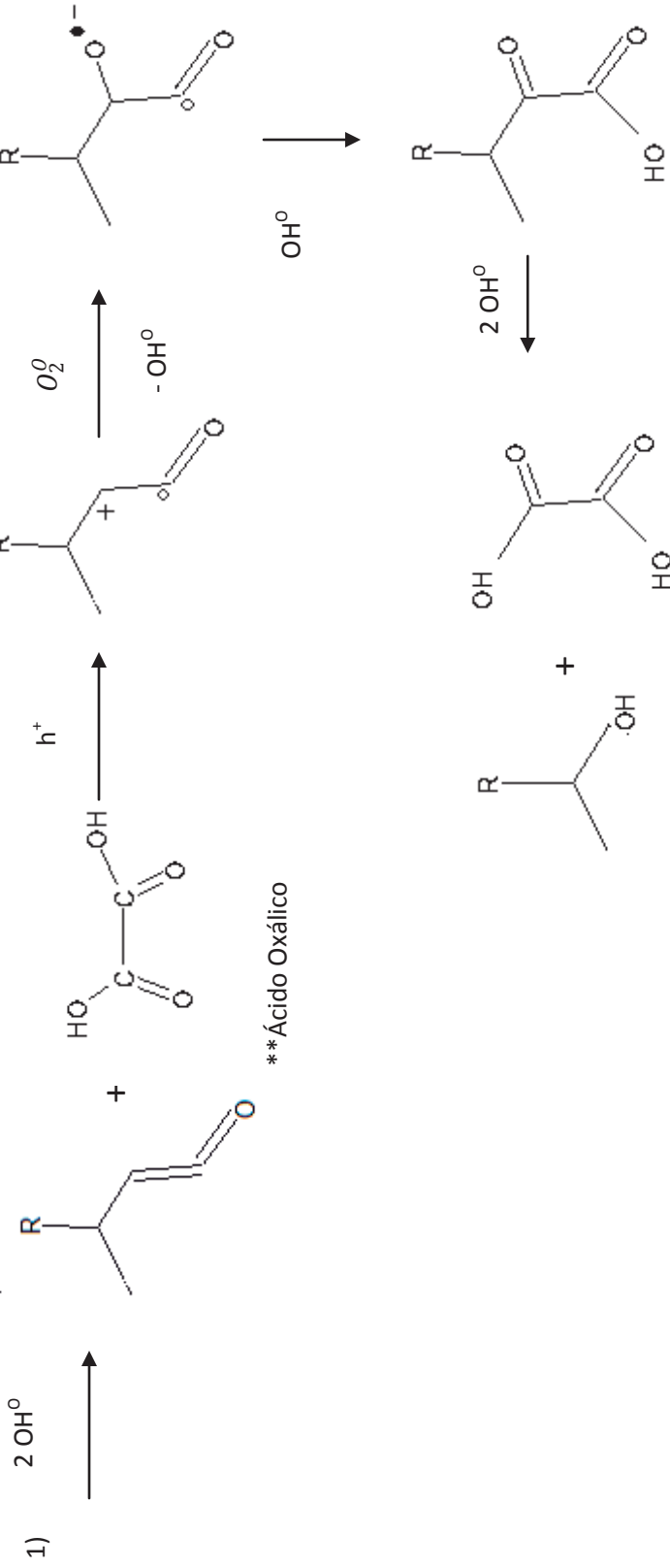
Ahora se trata de oxidar los productos intermedios, a una oxidación total. Se agregan 2  $OH^\circ$ , incidiendo que se tengan cargas en las estructuras.

Para el caso del formaldehído, se obtienen radicales a la incorporación de 2  $OH^\circ$ , liberando 2 moléculas de agua. Posteriormente se emplea el mecanismo de Russell para la obtención de  $CO_2$ .

En la estructura de ácido oxálico, se tienen cargas negativas por la incorporación de 2  $OH^\circ$  y de igual manera que el producto intermedio anterior, surge la liberación de 2 moléculas de agua. Y por último se somete al mecanismo de Russell para la obtención del producto final de  $CO_2$ .

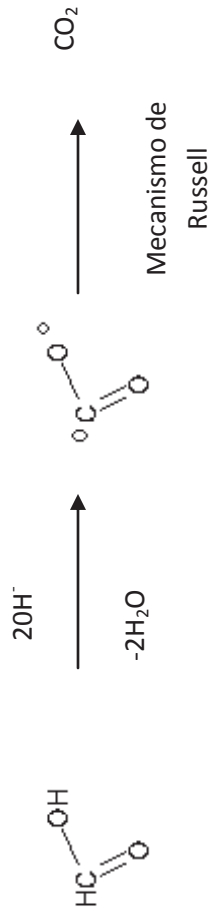


1)



**\*\* Ácido Oxálico**

\*Para el formaldehído:



\*\*Para Acido Oxálico

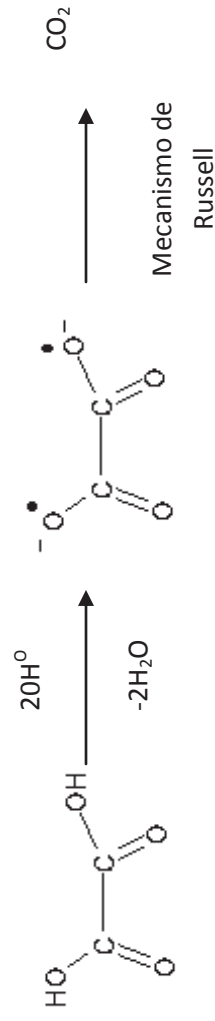


Figura 67. Mecanismo propuesto de reacción de la degradación de Lignina.

APÉNDICE 3

En las siguientes figuras se presentan las orientaciones de las fases cristalinas que corresponden a la titania en sus fases anatasa y rutilo. Por medio de los patrones de difracción, se pueden identificar la estructura que posee el material que se sintetizó a respectivas temperaturas de tratamiento térmico. La figura 68 se observa la fase cristalina en la que prevalece la anatasa, se muestra donde se localiza el pico con respecto  $2\theta$  y la orientación de este.

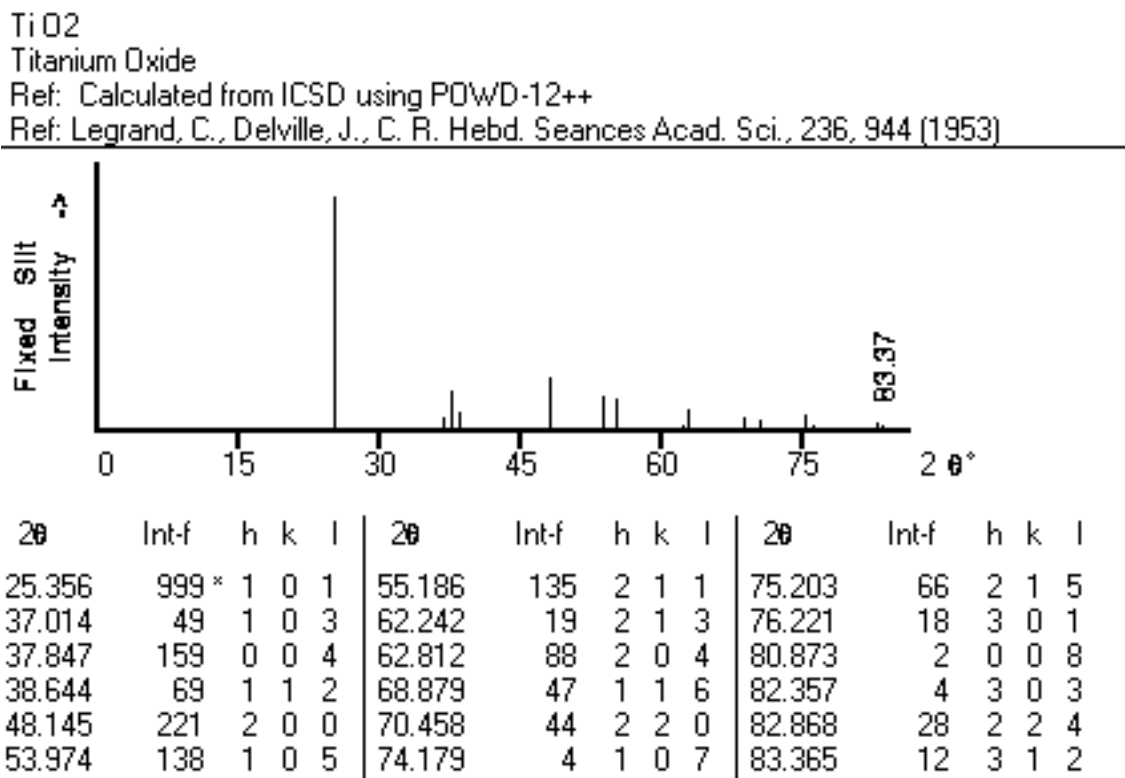


Figura 68. Patrones de difracción de la estructura cristalina de titania (anatasa)

TiO<sub>2</sub>  
 Titanium Oxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Ref: Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 236, 944 (1953)

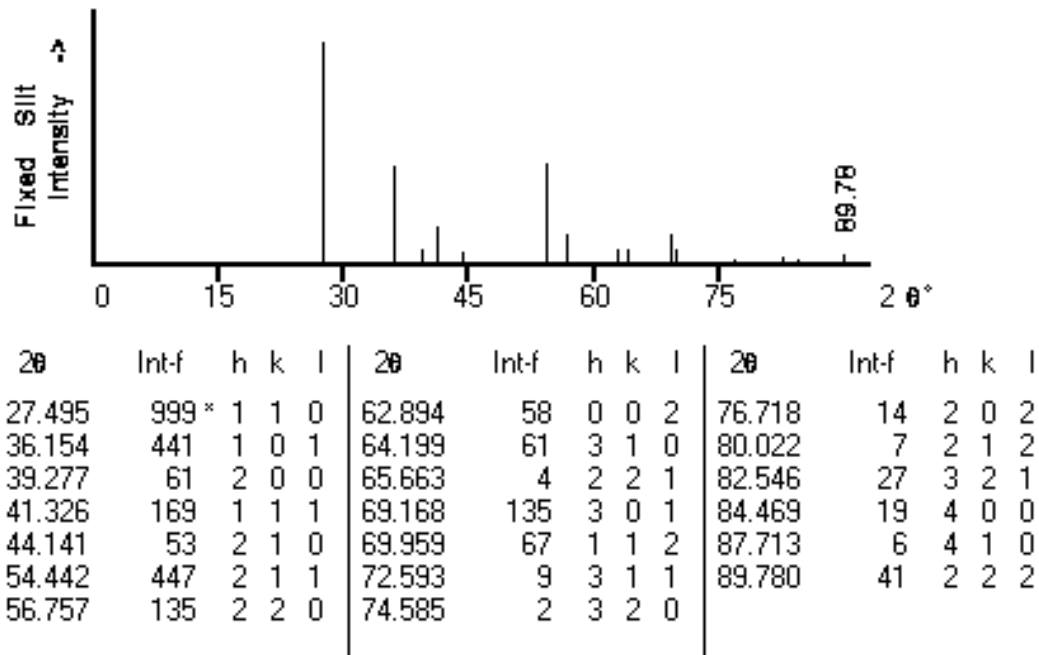


Figura 69. Patrones de difracción de la estructura cristalina de titanio (rutilo)

La figura 69, muestra el patrón de difracción para la fase de rutilo. Se observa el valor exacto de 2θ en el que es localizado el pico y orientación respectiva.