



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Síntesis de Estructuras Mesoporosas de $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ y su
Actividad Fotocatalítica en la Degradación de Lignina**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta

Josué Daniel García Espinoza

Director de Tesis:

Dra. Ma. Ilya Espitia Cabrera

Codirector de Tesis:

Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Morelia, Michoacán, Octubre de 2012

RESUMEN

SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS MESOPOROSAS DE $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ Y SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE LIGNINA

Por

Josué Daniel García Espinoza

Octubre de 2012

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dra. Ma. Ilya Espitia Cabrera

Codirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

La presente tesis describe los resultados del proyecto que tuvo como fin preparar soluciones sólidas de dióxido de titanio impurificado con cerio ($Ti_{1-x}Ce_xO_2$) y de su posterior impurificación a través de la inclusión de nitrógeno para dar lugar al compuesto $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$. El propósito de la adición de cerio y de nitrógeno fue incrementar la eficiencia cuántica del óxido de titanio (TiO_2) y promover la banda de absorción innata del TiO_2 , en su fase anatasa, hacia la región visible. Con tal fin, se realizó la síntesis química por sol-gel de estructuras mesoporosas del óxido $Ti_{1-x}Ce_xO_2$, adicionalmente mediante la síntesis hidrotérmica asistida por microondas se impurificaron con nitrógeno. Algunas características de estos compuestos, tales como el tamaño de partícula, la estructura mesoporosa así como la presencia del nitrógeno y del cerio, permitieron obtener un material con mejores propiedades fotocatalíticas en comparación al TiO_2 sin impurificar.

La adición de cerio y nitrógeno modificó los estados electrónicos (banda prohibida) del TiO_2 , lo cual permitió que este material ($N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$), requiriera de menor energía para su desempeño como fotocatalizador. Esto fue corroborado a través de los valores de reflectancia difusa determinados que confirman que se modificó la banda de absorción de este compuesto hacia la región visible. Los resultados de los análisis de difracción de rayos-X (DRX) muestran la obtención de soluciones sólidas

homogéneas con la formación de la fase anatasa; además de la reducción de tamaño de los cristalitas de un valor inicial de 13.1 nm hasta 7.7 nm. Esta determinación fue validada por las fotomicrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de transmisión (MET), las cuales confirmaron la reducción de tamaño de partícula para el compuesto $N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$. Se determinaron las propiedades texturales de los compuesto además de sus isothermas de adsorción, las cuales indican la formación de mesoporos. Los espectros de espectroscopia de infrarrojo (IR) muestran bandas características que indican enlaces de Ti-O-Ti y otras que se atribuyen a la presencia del cerio y nitrógeno. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) evidencia la presencia del par Ce^{3+}/Ce^{4+} , así como de nitrógeno. Los espectros XPS de alta resolución del nitrógeno indican la presencia de este en dos estados diferentes de enlace, los cuales se atribuyen a enlaces superficiales y a enlaces Ti-N dentro de la estructura. La eficiencia fotocatalítica de los compuestos fue evaluada en las reacciones de degradación del colorante azul de metileno, monitoreando el cambio en la absorbancia a 664 nm. Adicionalmente, la degradación de la molécula de lignina se verificó midiendo el cambio en la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Ambos procesos se realizaron en presencia de energía de la región UV y visible. Para el colorante azul de metileno, se obtuvo una degradación de 91.4% empleando el fotocatalizador $N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$ en presencia de energía UV en 90 min. Mientras que se logró una degradación de 38.7% en 150 min utilizando energía de la región visible. En cuanto a la lignina se logró una reducción de la DQO de ~100% con el compuesto $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ con energía UV y del 98% en presencia del fotocatalizador $N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$ empleado luz visible.

El uso del tratamiento hidrotérmico asistido por radiación de microondas como método de síntesis permitió la reducción del tiempo en este proceso y la obtención de estructuras con composición y tamaño homogéneo. Con la presencia del nitrógeno y del cerio en el compuesto $N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$ se obtuvo un material que absorbe en la región visible, presentando mejores propiedades fotocatalíticas que el TiO_2 ; con lo cual es posible la activación fotocatalítica del material con luz visible para su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua.

ABSTRACT

The present work was addressed to study the visible light induced performance of $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ solid solutions and its subsequent nitrogen doping. In order to improve the quantum efficiency of the titanium dioxide (TiO_2) and to shift its adsorption spectra to the visible region, the TiO_2 was doped with cerium. Afterwards nitrogen was included in $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ by means of hydrothermal process under microwave radiation and using Tween 20 as surfactant in order to obtain $N-Ti_{1-x}Ce_xO_2$ compounds. The addition of cerium and nitrogen modified the electronic states (band gap) of TiO_2 , which in turn, allowed this material ($N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$) could be effective in the visible region improving its performance as photocatalyst.

The reflectance diffuse analysis confirms that was modified the absorption edge to the visible region. The XRD diffraction patterns indicate homogeneous solid solutions in which prevails the anatase phase. It was observed a reduction in crystal size from 13.1 nm to 7.7 nm for $N-Ti_{1-x}Ce_xO_2$ in comparison to TiO_2 . The transmission electronic microscopy (TEM) studies also confirm the reduction of particle size in the compound $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$. The textural properties of the synthesized compounds were determinate, by means of adsorption isotherms indicating the formation of mesoporous structures. The infrared spectroscopy spectra show characteristic vibration signals attributed to Ti-O-Ti bonds: Also vibrations assigned to cerium and nitrogen bonds. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) evidence the presence of Ce^{3+}/Ce^{4+} redox couple and Ti-N bonds. The photocatalytic efficiency was evaluated in the degradation of methylene blue monitoring the absorbance change at 664 nm. Also, the degradation of the lignin molecule was followed measured the chemical oxygen demand (COD). Both processes were performed with UV energy and visible light irradiation. For methylene blue a degradation of 91.4% was obtained using $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ as photocatalyst under UV energy in 90 min. Also a 38.7% in of MB degradation was achieved in 150 min under visible light radiation. A DQO decrease of about 100% was achieved by using the $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ compound in the presence of UV energy, while a DQO decreasing of 98% was observed under visible light energy for the $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ compound.

DEDICATORIA

A Dios

Por haberme permitido vivir esta etapa, por estar presente en cada instante de mi vida y llenarme de bendiciones.

A mis padres

Por la vida, el amor y los valores que me han inculcado. Por todo el esfuerzo que han realizado para que yo ahora me encuentre aquí. Mejor ejemplo no pude tener.

A mi tío Juan Bosco †

Imposible dejar recordarte, tu ejemplo de fe en Dios y amor a la vida están siempre presentes.

A mi abuelo Emignio †

Quien formó mi familia paterna de la cual estoy orgulloso.

A mis hermanos

Eternos compañeros de esta y todas mis historias.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iii
DEDICATORIA	iv
ÍNDICE	iv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 GENERALIDADES.....	1
1.2 OBJETIVO.....	2
1.2.1 Objetivos Particulares	2
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.4 HIPÓTESIS.....	3
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS)	4
2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	6
2.3 SEMICONDUCTORES.....	6
2.4 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂).....	8
2.5 IMPURIFICACIÓN	10
2.5.1 Semiconductores Tipo ‘n’	11
2.5.2 Semiconductores Tipo ‘p’	12
2.6 CERIO.....	13
2.7 LIGNINA	14
2.8 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	15
2.8.1 Ultravioleta.....	16
2.8.2 Visible	16
2.8.3 Microondas.....	16
2.9 RADIACIÓN SOLAR	16
2.10 MATERIALES MESOPOROSOS	17
2.11 MÉTODOS DE SÍNTESIS	19
2.11.1 Sol-Gel	19
2.11.2 Síntesis Hidrotérmica	20
2.12 ANTECEDENTES.....	24
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.....	26
3.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS Ti _{1-x} CE _x O ₂	26

3.2 SÍNTESIS DE COMPUESTOS $N_YTI_{1-X}CE_XO_{2-Y}$	27
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	29
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	29
3.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	29
3.3.3 Área Superficial Específica (BET).....	31
3.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	35
3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	36
3.3.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).....	37
3.3.7 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.....	38
3.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	39
3.4.1 Azul de metileno	39
3.4.2 Lignina	40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	42
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	45
4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)	47
4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)	51
4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	52
4.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS).....	55
4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA.....	61
4.8 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO	63
4.8.1 Cinética de Degradación	65
4.9 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA LIGNINA	68
CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	73
APÉNDICES.....	77
APÉNDICE A	77
APÉNDICE B	79
APÉNDICE C	80
APÉNDICE D	80
APÉNDICE E.....	82
APÉNDICE F.....	84
APÉNDICE G	86
APÉNDICE H	90
APÉNDICE I.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales procesos en la interfaz del semiconductor [10].	5
Figura 2. Mecanismo de fotoreacción propuesto para el TiO ₂ .	6
Figura 3. Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor y aislante.	7
Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO ₂ a) Rutilo, b) Anatasa y c) Broquita [43].	9
Figura 5. Consecuencia de la rotura de un enlace covalente.	11
Figura 6. Agregado de un donante.	11
Figura 7. Impurezas donadoras (ceden electrones a la banda de conducción).	12
Figura 8. Agregado de un aceptor.	12
Figura 9. Impurezas aceptoras aportan huecos de la banda de valencia.	13
Figura 10. Posible estructura de la lignina [4].	15
Figura 11. Familia de materiales mesoporosos M41S [24].	17
Figura 12. Ruta mecánica para la formación de MCM41 [24].	18
Figura 13. Surfactante.	18
Figura 14. Reacciones de hidrólisis y condensación en el método sol-gel. (R=grupo alquilo)...	19
Figura 15. Método sol-gel [35].	20
Figura 16. Interacción dipolar [28].	22
Figura 17. Conducción Iónica [28].	22
Figura 18. Diagrama de síntesis para la obtención de Ti _{1-x} Ce _x O ₂ .	26
Figura 19. Diagrama de síntesis para la obtención de N _y Ti _{0,98} Ce _{0,02} O _{2-y} .	27
Figura 20. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.	28
Figura 21. Síntesis método sol-gel. 1) gelación, 2) y 3) secado del gel, 4) y 5) molido y tamizado.	28
Figura 22. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400 JEOL Noran Instruments.	29
Figura 23. Equipo de Difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500.	31
Figura 24. Tipos de isotermas de adsorción [36].	32
Figura 25. Capilar en el material.	33
Figura 26. Clasificación de los lazos de histéresis.	34
Figura 27. Equipo para la medición del área superficial específica marca QUANTACHROME.	34
Figura 28. Equipo de espectroscopia de infrarrojo marca Bruker modelo Tensor 27.	36
Figura 29. Microscopio electrónico de Transmisión Philips Tecnai TF-20.	36
Figura 30. Equipo de XPS ESCA-SAM de Perkin-Elmer modelo 560.	37
Figura 31. Equipo de Espectroscopia UV-Vis marca Avantes.	39
Figura 32. Fotorreactor energía UV.	40
Figura 33. Fotorreactor de luz visible.	40
Figura 34. Espectrofotómetro y Reactor de DQO. Marca Hach.	41
Figura 35. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra TiO ₂ a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).	42
Figura 36. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T99 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).	43
Figura 37. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T98 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).	43

Figura 38. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T95 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).....	44
Figura 39. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra NTiCe a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).....	44
Figura 40. Difractogramas de los compuestos sintetizados.	45
Figura 41. Difractogramas de T98 mix y TiO ₂	46
Figura 42. Difractogramas de T98 y TiO ₂ a diferentes temperaturas de calcinación.....	46
Figura 43. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de todos los compuestos.	48
Figura 44. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de TiO ₂	48
Figura 45. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T99.	49
Figura 46. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T98.	49
Figura 47. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T95.	49
Figura 48. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de NTiCe.	50
Figura 49. Isoterma de adsorción de TiO ₂ Degussa P-25 [39].	50
Figura 50. Espectros de espectroscopia de infrarrojo (IR).	51
Figura 51. Fotomicrografías MET de morfología de la muestra TiO ₂ a) campo claro y b) campo obscuro	52
Figura 52. Fotomicrografías MET de morfología a) campo claro y b) campo obscuro de la muestra NTiCe.	52
Figura 53. Tamaño de partícula de los compuestos TiO ₂ y NTiCe.....	53
Figura 54. a) Fotomicrografía de alta resolución b) Patrón de difracción c) Plano (101), d) Plano (211) de la muestra de TiO ₂	53
Figura 55. Fotomicrografía con subenfoque de la muestra NTiCe.	54
Figura 56. a) Fotomicrografía de alta resolución b) Patrón de difracción c) Plano (110), d) Plano (200) de la muestra de NTiCe	55
Figura 57. XPS general del compuesto NTiCe.	56
Figura 58. Espectros XPS de alta resolución de la muestra NTiCe, a) titanio, b) oxígeno.	56
Figura 59. Espectro XPS de alta resolución del nitrógeno en la muestra NTiCe.....	57
Figura 60. Espectro XPS de alta resolución del cerio en la muestra NTiCe.	57
Figura 61. Proceso fotocatalítico en presencia de cerio 3 ⁺ /4 ⁺	58
Figura 62. Espectro XPS general del compuesto TiO ₂	59
Figura 63. Espectros XPS de alta resolución de a) titanio y b) oxígeno en la muestra TiO ₂	59
Figura 64. Comparación de nitrógeno en las muestras TiO ₂ y NTiCe.	61
Figura 65. Reflectancia difusa.....	62
Figura 66. Espectro de absorción UV-Vis usando la ecuación de Kubelka-Munk.	62
Figura 67. Degradación de azul de metileno bajo energía UV.....	64
Figura 68. Degradación de azul de metileno bajo luz visible.....	65
Figura 69. Gráfica de cinética de degradación bajo energía UV.....	67
Figura 70. Gráfica de cinética de degradación bajo luz visible.....	68
Figura 71. Porcentaje de remoción (DQO) de la lignina.....	69
Figura 72. Degradación de lignina con energía UV usando el catalizador NTiCe.	70

GLOSARIO

Aislante: Material que debido a su alto valor de banda prohibida (comparado con semiconductores y metales), requiere una energía grande (>10 eV) para que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción.

Banda de conducción: La banda superior a la banda de valencia separada por una brecha de energía es la banda de conducción, la cual tiene niveles de energía vacíos (no ocupados).

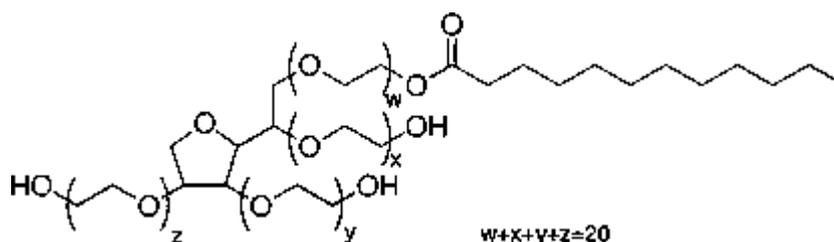
Banda de valencia: es la última banda de orbitales electrónicos de un sólido. Contiene electrones.

Fotocatálisis: Proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor al grado de hacer que se comporte como material conductor en la superficie, en que se desarrollaran reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas convirtiéndolas en compuestos menos complejos.

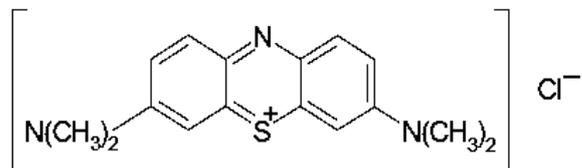
Material mesoporoso: Sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (2 – 50 nm), de acuerdo a la definición dada por la IUPAC.

Semiconductor: Sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía, en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena se separa de otra que está completamente vacía por medio de una región angosta de energías prohibidas.

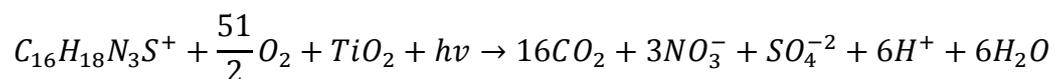
Tween-20: Surfactante no iónico $C_{58}H_{114}O_{26}$, PM = 1226 g/gmol, que es un ester de polioxiethylen sorbitol, 20 unidades de óxido de etileno, 1 de sorbitol y 1 de ácido laurico, su fórmula desarrollada es:



Azul de metileno: Colorante catiónico $C_{16}H_{18}ClN_3S$, $PM = 319.85$ g/gmol. Es un polvo cristalino y presenta color verde oscuro con brillo bronceado. Es inodoro, sus soluciones en agua y alcohol son de color azul profundo. Es soluble en agua y moderadamente en alcohol.



La reacción de degradación fotocatalítica se muestra en la siguiente reacción:



AGRADECIMIENTOS

A mi alma máter, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo que mediante la división de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química ha sido la forjadora de mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios.

Al banco Santander por la beca otorgada para hacer la estancia en el CINVESTAV-IPN.

Al mis asesores, la Dra. Ma. Ilya Espitia Cabrera y el Dr. J. Ricardo Rangel Segura por su apoyo y confianza depositada en mí, por brindarme su conocimiento y todas las facilidades para poder realizar esta tesis. Al Dr. Rangel por hacerme comprender que no se puede realizar un buen trabajo sin su implicado esfuerzo y dedicación.

A mis profesores de los cursos: Dr. Julio César Orantes, Dr. Raúl Cortés, Dr. José Apolinar, Dr. Rafael Huirache y Dr. Alfredo Amador; por sus conocimientos y entrega puesta en mi desarrollo académico.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados-IPN Unidad Mérida por las facilidades brindadas en el uso de equipos durante mi estancia de investigación. Especialmente al Dr. Pascual Bartolo por sus atenciones y apoyo en la técnica de XPS, a la Dra. Patricia Quintana y al Dr. Rudy Trejo profesor de la UADY por su ayuda en reflectancia difusa y DRX. Al Ing. Wilian Cauich por el apoyo técnico. Al Dr. Juan José Alvarado por permitirme el acceso al laboratorio de espectroscopia óptica y a su equipo de reflectancia difusa. A todos ellos agradezco su tiempo, consejos y atención.

Al Dr. José Apolinar por permitirme el uso del laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental de la División de Estudios de Posgrado de la FIQ.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, a la Dra. María Eugenia Contreras, al apoyo técnico de: Ing. Francisco Solorio en MEB, a la Sra. Victoria Luque en DRX, a la MA. Remedios Cisneros en IR, al Ing. Sayil López en MET y al MC. Héctor Orozco.

Al comité tutorial: Dra. Ilya Espitia, Dr. Ricardo Rangel, Dra. María Eugenia Contreras, Dra. Maricela Villicaña y al Dr. Javier Lara; por su tiempo y apoyo dedicado a la revisión de este trabajo.

Al Dr. Jaime Espino por facilitarme el uso del equipo BET.

A la MC. Laura García por su apoyo en el reactor de microondas.

A Elizabeth por todo tu cariño, apoyo y comprensión. Sin ti no hubiese sido lo mismo. Gracias.

A mis compañeros de la MCIA, al MC. Francisco Ung, al MC. Anibal Sol, al MC. Roberto Anguiano, al MC. Alejandro Jaramillo, a la MC. Margarita Pascual y a la MC. Leonor Zapién que decidimos iniciar juntos este camino. En especial a Paco, Anibal y Roberto por su amistad.

A todos mis amigos, porque gracias a su amistad la parte divertida de la vida ha estado bien cubierta.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1386 millones de km^3 , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es agua dulce. De esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo [1]. Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. Mucha de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o encarece su utilización.

En el siglo XX, mientras la población mundial se triplicó, las extracciones de agua se sextuplicaron. Esta situación aumenta el grado de presión sobre los recursos hídricos a nivel mundial. Entre los países del mundo con mayor extracción de agua, México se ubica en el octavo lugar con $80.6 \text{ km}^3/\text{año}$. La industria es uno de los principales motores de crecimiento y desarrollo económico, alrededor del 20% del agua se emplea en este rubro, lo cual equivale a un consumo de $130 \text{ m}^3/\text{persona/año}$. En el sector industrial los mayores consumidores de agua son las plantas petroleras, las industrias metálica, papelera, maderas, procesamiento de alimentos y la manufacturera [1]. Actualmente, la industria de la celulosa y el papel en México genera alrededor de 3400 millones de dólares al año, esto es un 2% de la producción manufacturera y un 0.4% del Producto Interno Bruto de nuestro país. Este sector ha crecido anualmente 3.5% en términos reales desde el año 2003 al 2008.

Algunos contaminantes presentes en los efluentes líquidos de la industria papelera son: fenoles, compuestos clorados y compuestos orgánicos complejos difíciles de degradar; es por eso que se está en la búsqueda de tecnologías que hagan uso de energía renovable que degraden éstos contaminantes y los reintegren al medio en forma inocua [3].

Actualmente, se aplican 4 grupos generales de tratamiento de agua: pretratamiento: proceso en el que mediante el uso de rejillas y cribas se separan los

sólidos de gran tamaño; tratamiento primario: hace sedimentar los materiales suspendidos usando tratamientos físicos o físico-químicos; tratamiento secundario: incluye procesos biológicos y químicos, el más habitual es un proceso biológico en el que bacterias aerobias digieren la materia orgánica existente en el agua; y tratamiento terciario: consiste en procesos físico-químicos con el fin de eliminar contaminantes específicos que no se pudieron remover con los tratamientos anteriores. Sin embargo estos procesos en ciertas ocasiones no son suficientes para lograr la remoción de algunos compuestos. Es por eso que en búsqueda de la solución a este problema, una gran cantidad de estudios se han centrado en los tratamientos avanzados. Dentro de los tratamientos avanzados, los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes orgánicos disueltos en el agua constituyen un grupo de tecnología denominando Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [3].

La industria papelera genera una gran cantidad de agua residual en la cual se encuentra una alta concentración de lignina debido a que esta es difícil de eliminar por los métodos convencionales que ahí se emplean. Se ha demostrado en diversos estudios que la adición de elementos impurificantes al dióxido de titanio (TiO_2), o bien, una mezcla adecuada de TiO_2 con otros elementos u óxidos puede mejorar las propiedades fotocatalíticas. Por esa razón, el presente trabajo propone hacer uso de los procesos de oxidación avanzada y mediante el uso de un proceso fotocatalítico en presencia de TiO_2 impurificado con nitrógeno y cerio, degradar eficientemente la lignina, removiendo a su vez, el color que esta provoca en el agua. Además, al lograr la impurificación del TiO_2 ; el material obtenido es fotocatalíticamente activo a la luz visible, lo cual permite usar la radiación solar como fuente de energía.

1.2 OBJETIVO

Preparar compuestos de $\text{N}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-y}$ con estructura mesoporosa, mediante tratamiento hidrotérmico asistido por microondas, que sean capaces de degradar lignina en presencia de luz visible.

1.2.1 Objetivos Particulares

- Optimizar la cantidad de cerio para la obtención de una solución sólida homogénea.

- Mediante el método de síntesis hidrotérmica asistido por microondas realizar la síntesis de estructuras $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$.
- Caracterizar los materiales obtenidos por DRX, MEB, MET, BET, IR, XPS, Reflectancia Difusa y determinar el valor del band gap (banda prohibida).
- Comparar la eficiencia fotocatalítica de los compuestos degradando azul de metileno y lignina bajo irradiación de energía UV y visible.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El agua residual de la industria papelera contiene impurezas como la lignina, compuesto que no se puede eliminar en su totalidad por los tratamientos convencionales. Un método para lograr su degradación, es a través del uso de los procesos de oxidación avanzada, los cuales emplean fotocatalizadores eficientes como el TiO_2 . Sin embargo, la degradación lograda a través de estos procesos es muy baja cuando se trata de modificar moléculas complejas como la lignina. Por lo anterior, se pretende mediante el logro de este proyecto preparar estructuras de $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ que sean capaces de activarse en la región visible del espectro electromagnético y que degraden eficientemente a la lignina, contribuyendo a mejorar la calidad de las aguas residuales de la industria papelera.

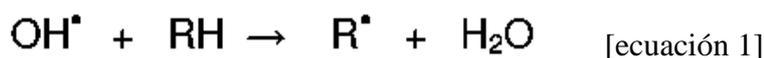
1.4 HIPÓTESIS

La síntesis química mediante el tratamiento hidrotérmico asistido por microondas para la obtención de partículas mesoporosas de TiO_2 impurificadas con nitrógeno y cerio producirá compuestos capaces de degradar de manera más eficiente a la lignina bajo radiación electromagnética de la región visible en comparación con el TiO_2 sin impurificar, debido a la modificación de sus estados electrónicos, incrementando su eficiencia cuántica y por lo tanto reduciendo la banda prohibida.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) están basados en procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo (OH^\bullet) [9]. Este radical tiene un potencial redox de 2.80 eV. Algunos ejemplos típicos de POAs son los tratamientos con ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiaciones UV y TiO_2 , y el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Los radicales OH^\bullet generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH en la ecuación 1) [3]. Un POA que es una alternativa al tratamiento convencional de aguas residuales es la oxidación fotocatalítica, la cual ha despertado gran interés debido a que las investigaciones han mostrado la degradación de contaminantes disueltos en el agua. Los POAs se clasifican en fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la necesidad o no de radiaciones luminosas que aporten energía al proceso.



El uso de la fotocatalisis es especialmente útil en los casos en que los métodos tradicionales son costosos o complejos [2]. La fotocatalisis es un proceso mediante el cual un fotón de energía $h\nu$ es absorbido por un catalizador. Este fotón absorbido promueve la formación de estados excitados de los electrones dentro del semiconductor. Los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares hueco-electrón que migran a la superficie del catalizador donde oxidan y reducen a las especies con que están en contacto (Figura 1) [2].

Los pares hueco-electrón deben permanecer cierto tiempo en la superficie del semiconductor para que estos puedan interactuar con las diferentes especies químicas y se tengan un mayor número de eventos. La energía de los fotones que irradian al semiconductor debe de ser igual o mayor a la banda prohibida de este para que se pueda

promover los electrones a niveles superiores de energía. La eficiencia de un proceso fotocatalítico se relaciona con el número de eventos por fotón absorbido y se puede reducir por la recombinación de los pares hueco-electrón generados. Unos se recombinan en el seno del material y otros llegarán a la superficie y es ahí donde servirán como centros activos para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico [2].

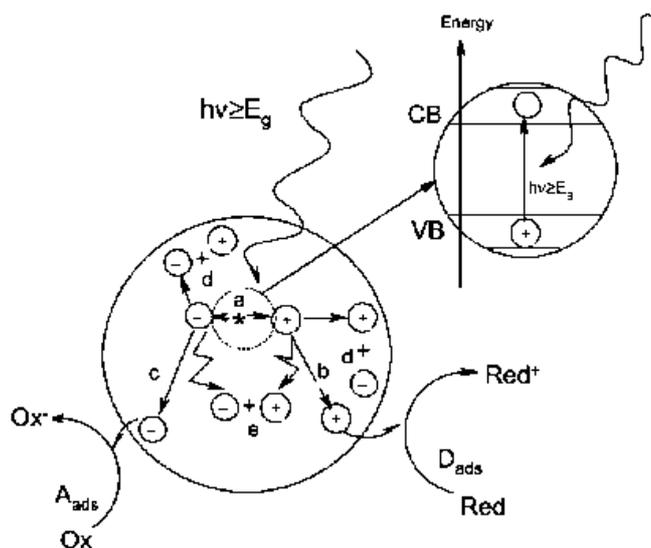


Figura 1. Principales procesos en la interfaz del semiconductor [10].

- a) generación del par $h^+ + e^-$
- b) oxidación de donadores (D)
- c) reducción de aceptores (A)
- d) y e) recombinación en la superficie y en el volumen respectivamente.

Actualmente la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) define a la fotocatalisis de la siguiente manera:

“El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarrojo en presencia de una sustancia, llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción.”

A su vez define a un fotocatalizador:

“Un catalizador capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones.”

2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es el proceso en el cual a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores) y energía electromagnética (UV, visible o infrarrojo), se generan radicales altamente oxidantes ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} y OH^{\bullet}) que son los responsables de la degradación de los contaminantes [11] [12].

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diferentes medios: fase gaseosa, fases orgánicas líquidas o en solución acuosa. El proceso fotocatalítico se puede describir en 5 etapas independientes:

- 1) Transferencia de reactivos a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactantes.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción de productos.
- 5) Remoción de los productos en la región de interfase.

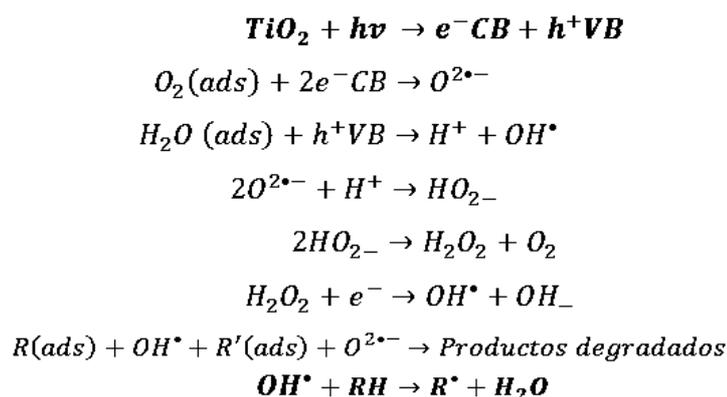


Figura 2. Mecanismo de fotoreacción propuesto para el TiO_2 .

(CB \equiv Banda de valencia, VB \equiv Banda de conducción, e^- \equiv electrón, h^+ \equiv hueco, RH \equiv compuesto orgánico, R^{\bullet} \equiv compuesto orgánico degradado).

La única diferencia de la fotocatalisis en relación con la catálisis convencional es el modo en cómo se activa el catalizador, el cual reemplaza la activación térmica por la activación fotónica [2].

2.3 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o halogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El

solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resultando entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una ‘banda prohibida’ o *band gap*. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda de energía prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía; y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los desocupados más bajos [2].

La conductividad es la propiedad de los átomos de los metales que permite a los electrones que giran en su último orbital, desplazarse por su estructura molecular conduciendo calor o electricidad. De acuerdo a su mayor capacidad de conducción, los materiales se clasifican en: Conductores, Semiconductores y Aislantes (Figura 3) [14]. Los semiconductores tienen una región vacía, a diferencia de los metales que tiene una continuidad en sus estados electrónicos y una banda prohibida más estrecha que los aislantes. Por lo tanto, esta situación permite que algunos electrones que se encuentran en la banda de valencia y que ocupan la última capa del nivel energético, pasen a la banda de conducción donde se encuentran los electrones libres, requiriendo solo una pequeña cantidad de energía [13].

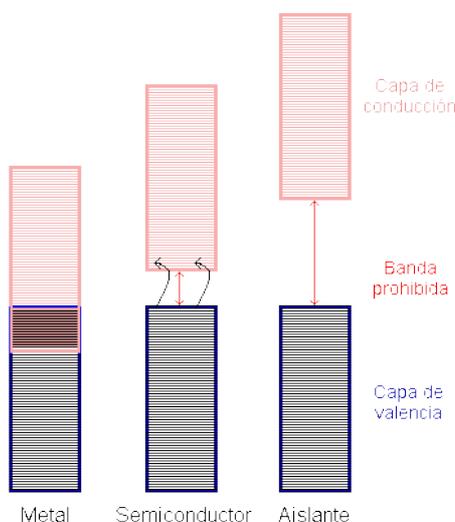


Figura 3. Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor y aislante.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Electrones y huecos tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico [2].

Los electrones de valencia de los átomos de un semiconductor no pueden, en su mayor parte, moverse libremente por el interior del semiconductor. En vez de ello, participan enlaces covalentes que mantienen unidos los átomos del semiconductor constituyendo una distribución cristalina periódica. Es posible modificar la conductividad eléctrica, una manera de lograrlo es cambiando el ancho de banda de energía prohibida, o al menos logrando que haya algunos estados permitidos dentro de ella [2]. Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son semiconductores cristalinos sin impurezas en los cuales la cantidad de electrones y de huecos es igual; mientras que en los segundos la conductividad se consigue por la sustitución de átomos del sólido, a nivel de impurezas, por otros con distinta configuración electrónica, de manera que se introducen niveles electrónicos ocupados o vacíos cuya energía queda dentro de la banda prohibida.

2.4 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

La fotocatalisis heterogénea, específicamente con TiO₂, ha atraído mucha atención por sus múltiples aplicaciones ambientales, ya que el TiO₂ tiene alta estabilidad química y no es tóxico; además la fotocatalisis heterogénea no es selectiva y puede tratar mezclas complejas de contaminantes.

El TiO₂ es un óxido cerámico semiconductor con propiedades fotocatalíticas que presenta polimorfismo con tres fases cristalinas: Anatasa (tetragonal), Rutilo (tetragonal) y Broquita (ortorrómbica); cada fase con propiedades físicas diferentes (Figura 4). En todas las fases, los átomos de Ti⁴⁺ deforman la estructura octaédrica formada por los O²⁻. En la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho octaedros vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice). En la fase rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno

de los vértices). Estas dos fases son las más estables. Los parámetros de red de la fase anatasa, son: $a = b = 3.776 \text{ \AA}$ y $c = 9.486 \text{ \AA}$. En la fase broquita las uniones de octaedros son en aristas y en vértices [10].

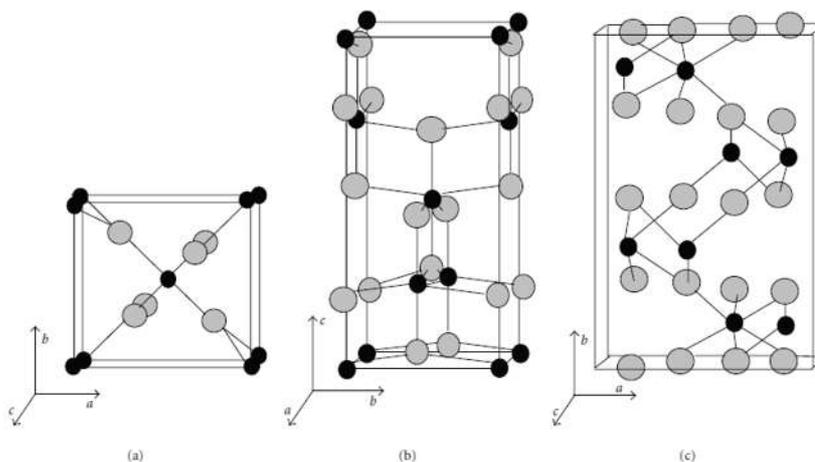


Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO_2 a) Rutilo, b) Anatasa y c) Broquita [43].

Con respecto a la banda prohibida, el valor para la fase Anatasa es de 3.2 eV ($\sim 380 \text{ nm}$), mientras que la de Rutilo es 3.05 eV ($\sim 406 \text{ nm}$) y de la Boquita es 3.6 eV ($\sim 340 \text{ nm}$) [10].

El TiO_2 tiene un sinnúmero de aplicaciones fotocatalíticas, por ejemplo:

- Alta actividad biocida [15].
- Películas con propiedades de autolimpieza [16].
- Degradación de compuestos orgánicos [11] [17] [18] [19].
- Purificación de aire [20].

La seria desventaja de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es que puede ser usado como fotocatalizador sólo con radiación UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$). Por lo tanto, es de gran importancia extender la longitud de onda de absorción hacia la región de luz visible ($\lambda < 800 \text{ nm}$) y así usar la radiación solar como fuente primaria de energía otorgándole un gran valor ambiental [21]. El aprovechamiento de la radiación solar en fotocatalisis es relativamente bajo por lo que existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso, entre las que destacan:

- Fotocatalizadores soportados: utilizar un sustrato como soporte del semiconductor con el fin de crear una sinergia en estos materiales, además del

incremento del área superficial de contacto debido a la dispersión del fotocatalizador en el soporte.

- **Modificación del semiconductor:** para ampliar su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco. Éstas incluyen la impurificación o el empleo de sistemas de tamaño pequeños de cristal (por debajo de 10-15 nm) y deposición de otro elemento en el semiconductor.

De estas estrategias, la última puede inducir modificaciones a nivel estructural y electrónico en el semiconductor. Estas modificaciones pueden proporcionar importantes mejoras del comportamiento fotocatalítico del material. Además, la presencia de un elemento impureza en el seno de la red puede favorecer la actividad catalítica mediante la disminución en la velocidad del proceso de la recombinación de carga [9]. Lo cual es un objetivo que se pretende lograr en la presente tesis.

2.5 IMPURIFICACIÓN

La impurificación consiste en la adición intencional de impurezas en el semiconductor, para aumentar la cantidad de portadores libres y por lo tanto incrementar la conductividad eléctrica. Se realiza con átomos trivalentes o pentavalentes, provocando un aumento o defecto que incrementará el nivel de portadores. Cuando todos los electrones de valencia están comprometidos en enlaces covalentes, no será posible la conducción eléctrica por no haber portadores de carga que puedan moverse libremente, como consecuencia un material que tenga este tipo de enlaces puede considerarse como aislante.

A temperatura ambiente, algunos enlaces covalentes son incompletos. Los electrones que faltan ya no están confinados en la región de enlace, sino que pueden moverse libremente (Figura 5) es decir, algún electrón tiene la suficiente energía para escapar de la banda de valencia y pasar a la de conducción. En los semiconductores se tienen cantidades de huecos y electrones de conducción presentes en cantidades iguales. Cada uno de dichos portadores de carga es el resultado de la rotura de un enlace covalente.

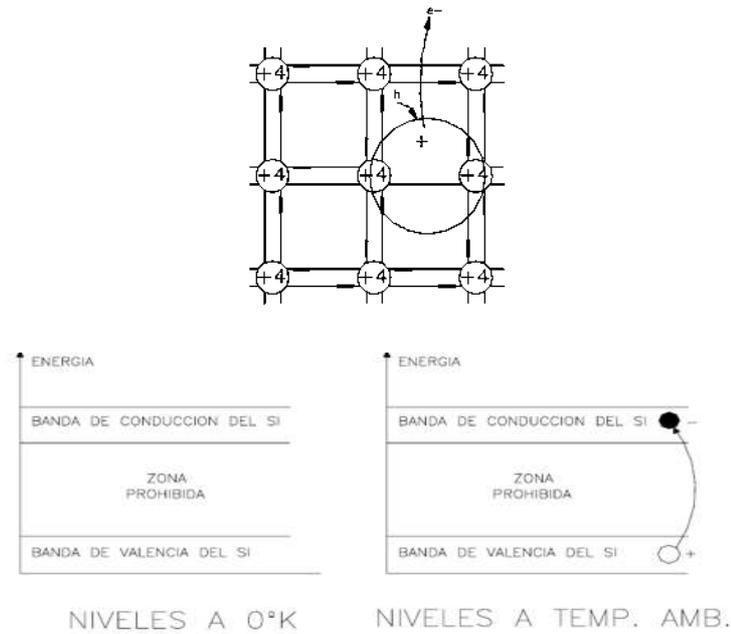


Figura 5. Consecuencia de la rotura de un enlace covalente

Los pocos enlaces rotos se deben a la vibración térmica de los electrones de valencia. La fracción del número total de electrones de valencia que se desprenden de los enlaces covalentes es pequeña, por lo que se considera un material semiconductor. Como consecuencia de los enlaces covalentes rotos, existen los portadores de carga: los electrones y los huecos.

2.5.1 Semiconductores Tipo 'n'

- Impurezas donantes: son elementos que tiene 5 electrones de valencia

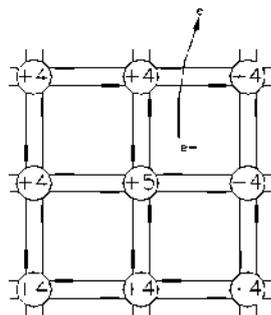


Figura 6. Agregado de un donante.

En este tipo de impurificación el elemento impurificante tiene un electrón de valencia más que el elemento matriz del semiconductor. El electrón sobrante, debido a que no tiene que completar algún enlace, queda débilmente unido al átomo de impureza,

este puede dissociarse del átomo de impureza y se mueve por el semiconductor como un electrón de conducción más. Las impurezas donantes dan lugar a un electrón de conducción sin aportar huecos; cada átomo donante aumenta en uno la población de electrones libres. Como contienen una cantidad importante de átomos donantes el material se denomina tipo 'n' (carga negativa).

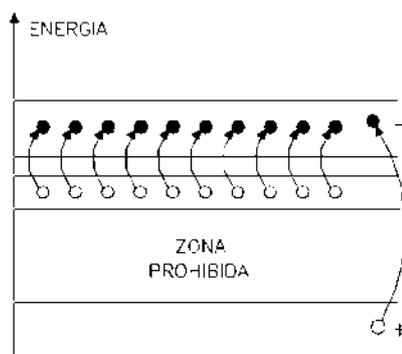


Figura 7. Impurezas donadoras (ceden electrones a la banda de conducción).

2.5.2 Semiconductores Tipo 'p'

- Impurezas aceptoras: son elementos que tienen 3 electrones de valencia.

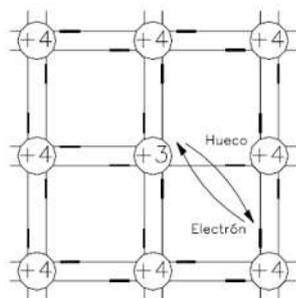


Figura 8. Agregado de un aceptor.

Estos átomos encajan en la estructura cristalina periódica del semiconductor anfitrión, así pues habrá una vacante, o sea un hueco asociado a cada átomo aceptor. Este hueco está débilmente unido al átomo aceptor y se mueve libremente por el semiconductor. Las impurezas aceptoras aportan huecos al semiconductor sin aportar electrones. Cada átomo aceptor aumenta en uno la población de huecos. Como tiene una cantidad importante de aceptores, el material se llama de tipo 'p' (carga positiva).

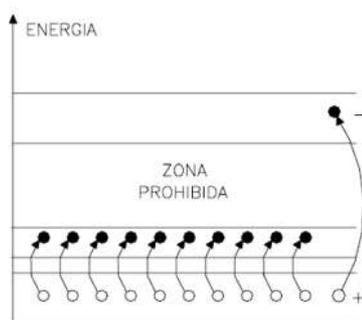
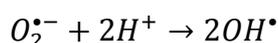
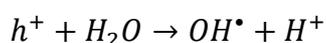
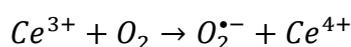
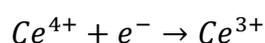


Figura 9. Impurezas aceptoras aportan huecos de la banda de valencia.

2.6 CERIO

El cerio es un metal de las tierras raras que se obtiene de minerales muy difundidos en la corteza terrestre. El cerio tiene dos valencias: +3 y +4; los compuestos ceriosos son más afines a los compuestos de otros metales trivalentes de las tierras raras, pero los compuestos céricos son más parecidos a los de titanio, circonio y torio, del grupo IV. Los compuestos ceriosos son incoloros y en solución no tienen banda de absorción en la región visible del espectro, sin embargo estas sales muestran absorción intensa en la región ultravioleta [4]. Los metales de las tierras raras tienen ventajas particulares al ser usados en fotocatalisis ya que tienen un orbital $4f$ parcialmente lleno y un $5d$ vacío; por lo que estos iones pueden interactuar fácilmente con los grupos funcionales de muchos colorantes orgánicos. De los elementos de la serie de los lantánidos, ha habido gran interés en la impurificación con cerio en el TiO_2 ya que se genera el par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ que resulta de la transición de óxidos de cerio de CeO_2 a Ce_2O_3 bajo condiciones oxidantes o reductoras además de que las diferentes estructuras electrónicas entre Ce^{3+} con $4f^1 5d^0$ y Ce^{4+} $4f^0 5d^0$ pueden resultar en diferentes propiedades ópticas y catalíticas [5]. Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) son la fuente primaria de oxidación en un sistema fotocatalítico, cuando se incorpora cerio en el TiO_2 una gran cantidad de radicales OH^\bullet son generados debido a la coexistencia del par ion $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, como se muestra en las siguientes reacciones [6]:



2.7 LIGNINA

La lignina (*lignum*, que significa madera) es un grupo de compuestos químicos usados en las paredes celulares de las plantas para crear madera; después de la celulosa, es el principal componente de esta. La lignina es formada por la extracción irreversible del agua de los azúcares, formando compuestos aromáticos. Asociada a la celulosa en el tejido leñoso, está químicamente combinada con carbohidratos y otros componentes. La lignina presenta de un 15 a un 30% del peso de la planta [4]. La lignina alcanza pesos moleculares elevados (5 000 – 10 000 uma); es insoluble cuando está en el material lignocelulósico original y aún no se sabe con exactitud cómo es su estructura. En la Figura 10 se muestra un arreglo propuesto de su estructura molecular [4].

Es un complejo aromático (no carbohidrato) del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas y posee un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones. Los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular. La molécula de lignina tiene un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorizado de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina.

La lignina es difícil de degradar por procesos biológicos, se encuentra en los efluentes de agua de desecho de la industria papelera lo que provoca una alta concentración de materia orgánica disuelta, color café oscuro y olor en estas aguas. Si no se remueve en los procesos de tratamiento de agua, la lignina puede traer serios problemas debido a su baja biodegradabilidad y alto color, además de que su descomposición natural es tardada y resulta en la formación de fenoles, aldehídos, cetonas, metanol y ácidos carboxílicos. Comúnmente se usa cloro para reducir el color en los efluentes de la industria papelera, sin embargo el proceso de cloración produce la formación de productos clorados secundarios como policlorinatos de bifenilos (PCBs) y

clorofenoles. Es por tanto importante encontrar una alternativa al método de cloración para la solución de este problema de la lignina en el agua residual de la industria papelera [7] [8].

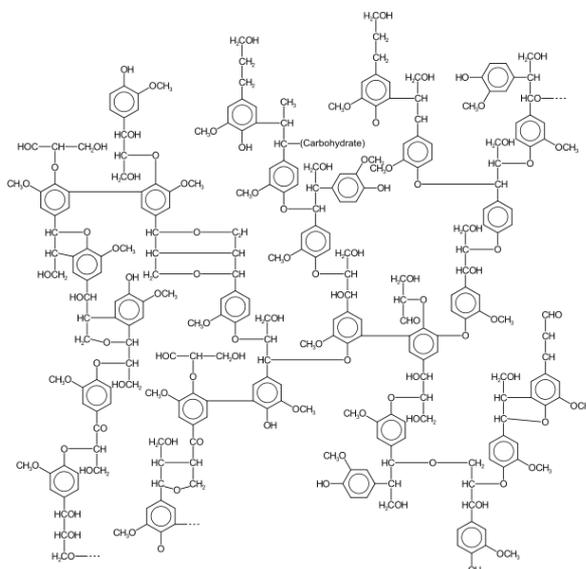


Figura 10. Posible estructura de la lignina [4].

2.8 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Se llama espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas, el cual está dividido en diferentes regiones o bandas.

Tabla 1. Regiones del espectro electromagnético [22].

REGIÓN	FRECUENCIA (Hz)	Longitud de onda (m)	Energía del fotón (eV)
Rayos Gamma	$10^{22} - 10^{19}$	$10^{-11} - 10^{-14}$	10^{10}
Rayos-X	$10^{17} - 10^{20}$	$10^{-8} - 10^{-11}$	10^5
Ultravioleta	$10^{15} - 10^{17}$	$10^{-6} - 10^{-8}$	10^3
Visible	$10^{14} - 10^{15}$	$4 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$	1
Infrarrojo	$10^{11} - 10^{14}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	10^{-3}
Microondas	$10^9 - 10^{11}$	$10^5 - 10^{-1}$	10^{-5}
Ondas de radio	$10^3 - 10^9$	$10^7 - 10^5$	10^{-10}

En este trabajo irradiamos al fotocatalizador con energía UV y visible, además; la síntesis del material se realizó mediante el tratamiento hidrotérmico asistido con microondas. Por lo que se considera que en el presente trabajo se hizo uso en diferentes formas de tres tipos de radiación del espectro electromagnético.

2.8.1 Ultravioleta

La radiación UV se subdivide en UV cercano (370- 200 nm de longitud de onda) y UV extremo o del vacío (200- 10 nm). Al considerar los efectos de la radiación UV en la salud humana y el medio ambiente, el UV frecuentemente se subdivide en UVA (380-315 nm) también llamado de onda larga, UVB (315-280 nm) u onda media y UVC (< 280 nm) también llamado de onda corta ó “germicida”. Se logra más fácilmente la excitación de electrones en un semiconductor con irradiación de energía con una menor longitud de onda, ya que la energía fotónica será la suficiente para vencer la banda prohibida [22].

2.8.2 Visible

Cualquier energía producida en esta estrecha banda producirá la sensación de visión cuando estimula el ojo humano.

Tabla 2. Colores del espectro.

COLOR	LONGITUD DE ONDA (nm)
Violeta	~ 380 – 450
Azul	~ 450 – 495
Verde	~ 495 – 570
Amarillo	~ 570 – 590
Naranja	~ 590 – 620
Rojo	~ 620 – 750

Cada banda del espectro visible produce una sensación de color diferente.

2.8.3 Microondas

Las microondas tienen longitud de onda aproximadamente en el rango de 30 cm (frecuencia = 1GHz) a 1 mm (300 GHz). La mayoría de las aplicaciones van de 1 a 40 GHz [22].

2.9 RADIACIÓN SOLAR

El sol radia continuamente una potencia de $3.8 \cdot 10^{23}$ kW de los cuales la Tierra intercepta $1.7 \cdot 10^{14}$ kW. La mayor parte de esta potencia llega a la Tierra en forma de radiación. La radiación solar es la energía radiante que proviene del Sol y en su espectro pueden distinguirse las regiones del visible, infrarrojo y ultravioleta. El máximo de intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible que se extiende de 380

a 740 nm. De toda la radiación que incide, la energía radiante se distribuye en un 7.8 % de ultravioleta, un 47.3 % de visible y un 44.9 % de infrarroja [9]. La radiación total consta de tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la directa, debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera. La radiación reflejada es la radiación que llega a una superficie determinada tras su reflexión solar previa en el suelo o en superficies verticales. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocatalisis son la radiación directa y difusa [9].

2.10 MATERIALES MESOPOROSOS

Los poros están clasificados por la IUPAC de acuerdo a su tamaño de diámetro en: microporos (< 2 nm), mesoporos (2 nm – 50 nm) y macroporos (> 50 nm). Una de las características principales de estos materiales es el incremento de la transferencia de masa debido a su alta área superficial, traduciéndose esto en una fotocatalisis más efectiva [11] [37]. Para lograr la formación de estructuras mesoporosas en ocasiones se hace uso de plantillas, agentes direccionantes o surfactantes. En términos generales, un surfactante se define como una estructura central en torno a la que se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de manera que al ser removido este surfactante por calcinación, se creará una cavidad con la configuración que el surfactante imprimió [2]. En 1992, científicos de Mobil anunciaron la síntesis de una amplia familia de fases mesoporosas moleculares ordenadas denotadas como M41S, en esta familia de materiales mesoporosos se pueden distinguir tres miembros: MCM-41 con arreglo hexagonal unidimensional, MCM-48 con arreglo cúbico tridimensional y MCM-50 con arreglo laminar [23] (Figura 11).



Figura 11. Familia de materiales mesoporosos M41S [24].

Estos materiales mesoporosos se obtienen usando surfactantes, las áreas superficiales de estos materiales son extremadamente altas, $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$. La utilidad de estos materiales se manifiesta en sus mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente. El mecanismo para la formación de los materiales M41S involucra fuertes interacciones electrostáticas para lograr el autoensamblaje micelar (Figura 12) [25]. El MCM-41 es el material más investigado de la serie M41S, el cual tiene una estructura de panal resultado del empaquetamiento hexagonal de poros cilíndricos, tiene alta área superficial específica arriba de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro estrecho, del rango de $15\text{-}100\text{\AA}$.

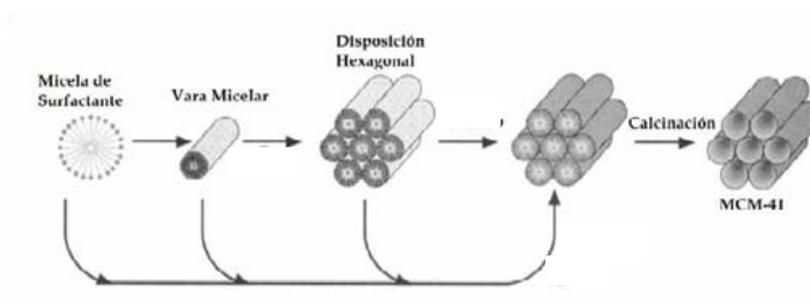


Figura 12. Ruta mecánica para la formación de MCM41 [24].

Se ha encontrado que la estructura y dimensiones de poro de los materiales MCM41 están relacionadas con las propiedades del surfactante incluyendo la longitud de la cadena del surfactante y con la química de la solución. El diámetro del poro aumenta con la longitud de cadena del surfactante [25]. La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante interacción de diferente naturaleza entre una fase inorgánica y otra micelar de naturaleza orgánica. Los surfactantes se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan una dualidad hidrófobo-hidrófilo debido a la presencia de al menos un grupo de cabeza polar hidrófilo y de otro grupo apolar hidrófobo en la cola, que suele ser normalmente una cabeza hidrocarbonada, estando ambos claramente separados y diferenciados [24] (Figura 13).

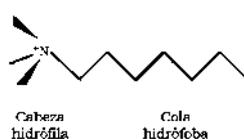


Figura 13. Surfactante.

El tamaño de las micelas así como la estructura que forman como conjunto dependen principalmente de determinadas variables, como la concentración de surfactante, la temperatura o el pH del medio [24].

2.11 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los métodos empleados generalmente para la síntesis de TiO₂ impurificado son [26]:

- i) Síntesis a alta temperatura en atmósfera controlada.
- ii) Método sol-gel.
- iii) Secado por aspersion.
- iv) Métodos hidrotérmicos.
- v) Deposición atómica.

2.11.1 Sol-Gel

El método más comúnmente utilizado es sol-gel, es el más exitoso en la síntesis de nanopartículas de TiO₂ impurificadas porque permite controlar el nivel de impurificación y el tamaño de partícula por simples variaciones en las condiciones experimentales, como la velocidad de hidrólisis y los precursores [26]. El método sol-gel consiste, de manera general, en la preparación de un sol, gelación del sol y remoción del solvente [26]. Un gel es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Donde por coloide entendemos que es una suspensión en la cual la fase dispersa es muy pequeña (~1-1000 nm), de tal manera que la influencia de la fuerza gravitacional es despreciable e interaccionan entre sí mediante fuerzas de atracción de Van Der Waals y de cargas superficiales. Este estado se puede encontrar dentro de la síntesis en la etapa donde se tiene una solución de los diferentes reactivos y que se está sometiendo a las reacciones de hidrólisis y condensación (Figura 14). En este punto, el peso molecular de las especies producidas se incrementa constantemente. Conforme las especies crecen, pueden empezar a enlazarse formando una red tridimensional [26].

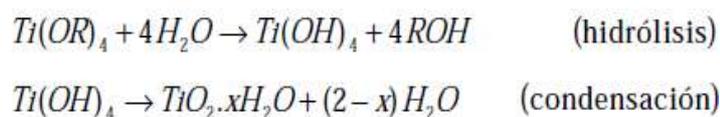


Figura 14. Reacciones de hidrólisis y condensación en el método sol-gel. (R=grupo alquilo)

El gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encapsulando una fase líquida continua. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas y se extiende a través de la solución, se forma el gel.

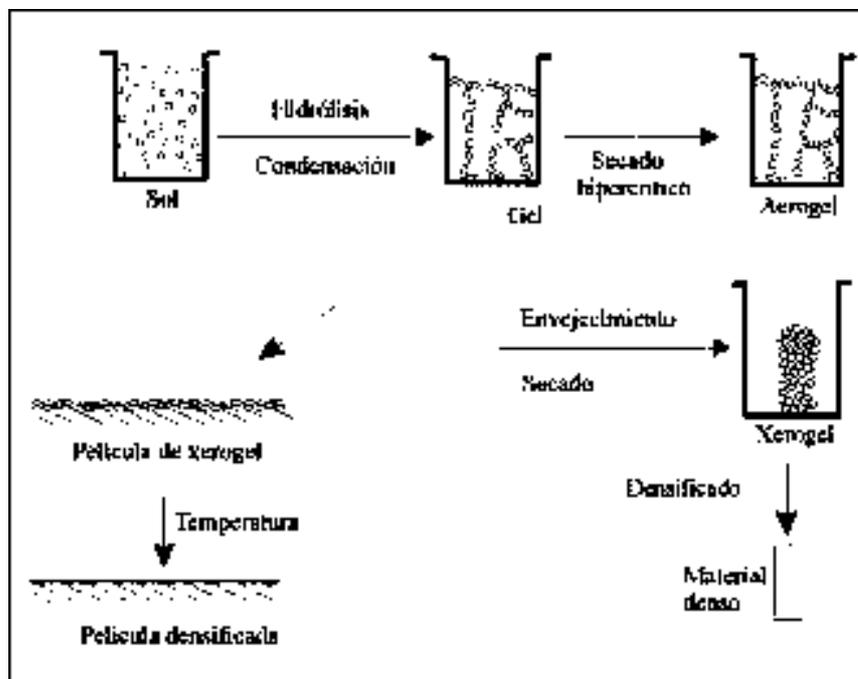


Figura 15. Método sol-gel [35].

El alcogel consiste de dos partes, una sólida y una líquida [2]. La parte sólida es una red tridimensional de partículas unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) llena el espacio libre alrededor de la parte sólida. Se conoce como xerogel como el producto de la eliminación de la parte líquida de un alcogel mediante evaporación. El secado por evaporación en condiciones normales provoca un aumento en la presión capilar que origina a su vez un encogimiento de la red del gel, este comúnmente es extremo, ~ 90% [2].

2.11.2 Síntesis Hidrotérmica

Los procesos hidrotérmicos se pueden definir como cualquier reacción química heterogénea en la presencia de un solvente (acuoso o no acuoso) que se realiza por arriba de la temperatura ambiente y a una presión mayor a 1 atm en un sistema cerrado [27]. El tratamiento hidrotérmico tiene varias ventajas: la obtención de un producto altamente cristalino y homogéneo a una temperatura relativamente baja (< 150°C); esto favorece la baja aglomeración entre partículas, un homogéneo tamaño de partícula y el

control de la morfología de la partícula; también ofrece una composición uniforme, partículas monodispersadas y control en la forma y en el tamaño de las partículas [38].

La síntesis hidrotérmica de TiO_2 es generalmente realizada en pequeños reactores de teflón. La mejora de la cinética de la reacción hidrotérmica se puede conseguir mediante el uso de microondas, con esto; la duración de la síntesis se reducirá por lo menos de 3-4 órdenes de magnitud [27], lo que se traduce en una técnica más rápida. En la síntesis hidrotérmica asistida por microondas, la mezcla de los reactivos será irradiada con microondas disminuyendo considerablemente el tiempo y la temperatura de reacción. Este proceso es económicamente factible debido a la operación de un sistema cerrado y a las bajas temperaturas utilizadas. Además se tiene la ventaja de un calentamiento rápido, uniforme y volumétrico.

El fotón de microondas corresponde en promedio a 2.45 GHz, energía cercana a 0.0016 eV. Las microondas son ondas electromagnéticas compuestas de un campo eléctrico y otro magnético. Para propósitos relacionados con el calentamiento con microondas, el componente eléctrico es el importante y para el caso de los materiales magnéticos las interacciones del campo magnético también tienen relevancia [28].

Existen dos efectos principales de la irradiación con microondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de microondas.

Los componentes eléctricos provocan calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar. Cuando son expuestas a frecuencias de microondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional con la habilidad de la molécula

de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinear o la reorientación es demasiado lenta no ocurre calentamiento.



Figura 16. Interacción dipolar [28].

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica, en la cual los iones oscilan de abajo a arriba por la influencia del componente eléctrico de la irradiación de microondas. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, creando calor. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor. Es por esto que un medio que contiene iones es calentado más eficientemente por microondas que solamente usando solvente polares [28].

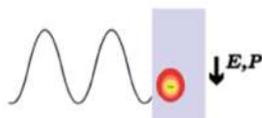


Figura 17 Conducción Iónica [28]

Existen tres fenómenos que mejoran los procesos asistidos por microondas con respecto a los fenómenos térmicos convencionales [28].

2.9.2.1 Efectos térmicos: en la mayoría de los casos la razón de la mejora en de los procesos químicos es meramente un efecto térmico. Esto significa que la alta temperatura de reacción adquirida rápidamente bajo irradiación de microondas de materiales polares provoca un incremento en la constante de reacción.

2.9.2.2 Efectos térmicos específicos de microondas: Además de los efectos térmicos, hay efectos de microondas que son causados por la naturaleza única del calentamiento dieléctrico por microondas. Estos efectos deben ser definidos como aceleraciones de transformaciones químicas en microondas que no se puede lograr o duplicar por calentamiento convencional.

2.9.2.2.1 Efecto de supercalentamiento del solvente. El calentamiento mediante microondas de líquidos hace que su punto de ebullición esté por arriba que su punto de ebullición a presión atmosférica. Este efecto es

debido a que la energía irradiada se disipa por todo el volumen del solvente y no existe una interface líquido-gas para que se libere la energía mediante la ebullición del líquido.

2.9.2.2.2 Efecto de pared: mediante calentamiento por microondas la superficie de la pared del reactor generalmente no se calienta debido a que la energía es disipada en todo el volumen de la mezcla de reacción. Sin embargo, la temperatura en el interior de la pared del reactor es menor que la del líquido.

2.9.2.2.3 Calentamiento volumétrico: otro fenómeno característico del calentamiento por microondas es el rápido y prácticamente sin gradientes de temperatura calentamiento por toda la mezcla de reacción.

2.9.2.2.4 Calentamiento selectivo heterogéneo: si una muestra contiene más de un componente, solo aquella que acopla con las microondas es calentada selectivamente.

2.9.2.3 Efectos no térmicos específicos de microondas: resultado de la interacción del campo eléctrico con moléculas específicas en el medio de reacción y el efecto electrostático polar.

Incremento en el factor A de la ecuación de Arrhenius: la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad [\text{ecuación 2}]$$

Dónde:

K = constante cinética de reacción.

A = factor pre exponencial o de frecuencia.

E_a = energía de activación.

R = constante universal de los gases.

T = temperatura absoluta.

El factor A pre-exponencial que representa la probabilidad de un impacto molecular. El número de eventos de colisiones puede verse afectado por la orientación de las moléculas polares involucradas en la reacción. Dado que este factor depende frecuencia de las vibraciones de los átomos en la interface de reacción se puede afirmar que el campo de microondas influye en este.

En este trabajo, la síntesis hidrotérmica se empleó para impurificar al $Ti_{1-x}Ce_xO_2$ con nitrógeno.

2.12 ANTECEDENTES

Los primeros estudios acerca de la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa utilizando procedimientos de fotocatalisis iniciaron en 1976. A mediados de los años 80 y en los 90 empiezan a publicarse artículos sobre la posibilidad de aplicar estos procesos a la eliminación de contaminantes en el agua. En la actualidad se considera que el proceso de fotocatalisis es una tecnología viable y competitiva frente a otras. Se han investigado una amplia gama de semiconductores, entre los que se encuentran el ZnO, Fe_2O_3 , CdS, ZnS; pero sin lugar a duda el TiO_2 es el que ha mostrado y probado ser uno de los semiconductores nanoestructurados más activos. Los primeros intentos de lograr que el TiO_2 se activara con luz visible se enfocaron en su impurificación con metales de transición [3], pero hubo deficiencias del metal como impurificador tales como inestabilidad térmica y una costosa implantación del metal; lo que hicieron ese proceso impráctico. Fue hasta 2001 cuando Asahi [29] y col. impurificaron exitosamente al TiO_2 utilizando aniones (como N, C, S, P y F) [29]. A partir de esa fecha hubo un gran incremento en la publicación de artículos referentes al tema. Entre esos aniones impurificantes, el nitrógeno fue el más efectivo. Choi y col. llevaron a cabo un estudio del efecto de diferentes cationes sobre la actividad del TiO_2 , en el que se observaba una mejora significativa de la fotoactividad con algunos (Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+}), mientras que con otros (Co^{3+} , Al^{3+}) la fotoactividad era menor que en el TiO_2 sin impureza [9]. Existen varias teorías que tratan de explicar el porqué la impurificación con nitrógeno hace que el TiO_2 sea fotocatalíticamente activo en luz visible. El trabajo de Yu [18] indica que el nitrógeno es incorporado en los sitios intersticiales del TiO_2 contribuyendo a la actividad catalítica bajo irradiación de luz visible y a la obvia mejora bajo energía UV, en contraste con el TiO_2 sin impurificar. Asahi en 2001 propone que la impurificación con nitrógeno en TiO_2 desplaza el borde de absorción de $TiO_{2-x}N_x$ a una energía más baja, incrementando la actividad fotocatalítica en la región de luz visible por la reducción de brecha prohibida.

Xu y col. impurificaron al TiO_2 con elementos de las tierras raras como samario, cerio, erbio, praseodimio, lantano, gadolinio, neodimio. Los elementos de las tierras raras tienen ventajas particulares en el uso de la fotocatalisis, ya que tienen un orbital $4f$

incompleto y un $5d$ vacío; por lo que estos iones pueden fácilmente interactuar con los grupos funcionales de compuestos orgánicos. De todos los elementos lantánidos, el cerio ha llamado poderosamente la atención por su propiedad de tener el par redox: Ce^{3+}/Ce^{4+} y sus diferentes propiedades ópticas debido a sus diferentes estructuras electrónicas del Ce^{3+} con $4f^1 5d^0$ y del Ce^{4+} con $4f^0 5d^0$. Reportes previos indican que la fotocatividad del TiO_2 impurificado con cerio bajo luz visible es debido a la presencia del nivel $4f$ del Ce^{3+} en la banda prohibida del semiconductor [45]. Sun [30] y col. sintetizaron partículas de N-CeTiO₂ por el método sol-gel y concluyeron que este material y tiene una mayor absorbancia en la región de luz visible que las partículas de N-TiO₂, Ce-TiO₂ y TiO₂. Zhang [31] y col. sinterizaron partículas mesoporosas de Ce-TiO₂ para la degradación de metanol en CO e H₂, obteniendo mejores resultados con este nuevo material que con las partículas sin impurificar.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

3.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS $Ti_{1-x}Ce_xO_2$

La síntesis de las nanoestructuras de TiO_2 impurificado con cerio ($Ti_{1-x}Ce_xO_2$) por el método sol-gel se hizo de la siguiente manera: Se realizaron los cálculos estequiométricos (apéndice C) para conocer las cantidades de las sales precursoras a usar para la obtención de polvos de TiO_2 impurificados con cerio a tres diferentes porcentajes molares (1%, 2% y 5% de cerio).

Las sales precursoras usadas fueron:

- Butóxido de titanio. (Aldrich, 97%, $Ti(OBu)_4$, $PM = 340.36$ g/gmol)
- Acetato de cerio. (Aldrich, 99%, $Ce(C_2H_3O_2)1.5 H_2O$ $PM = 344.27$ g/gmol)

Se mezcló butóxido de titanio e isopropanol, el acetato de cerio se disolvió en agua destilada, ambas mezclas se mantuvieron en agitación por 1 h para favorecer las reacciones de hidrólisis. Ambas soluciones se mezclaron gota a gota con agitación, se agregó etilenglicol como agente gelificante y se mantuvieron a 70 °C hasta la formación del gel. Este se secó en estufa a 120 °C por 24 h para posteriormente calcinarse a 350 °C por 4 h. Los polvos obtenidos se molieron y tamizaron para obtener un tamaño homogéneo para su caracterización. En la Figura 18 se presenta el diagrama de la ruta de experimentación.

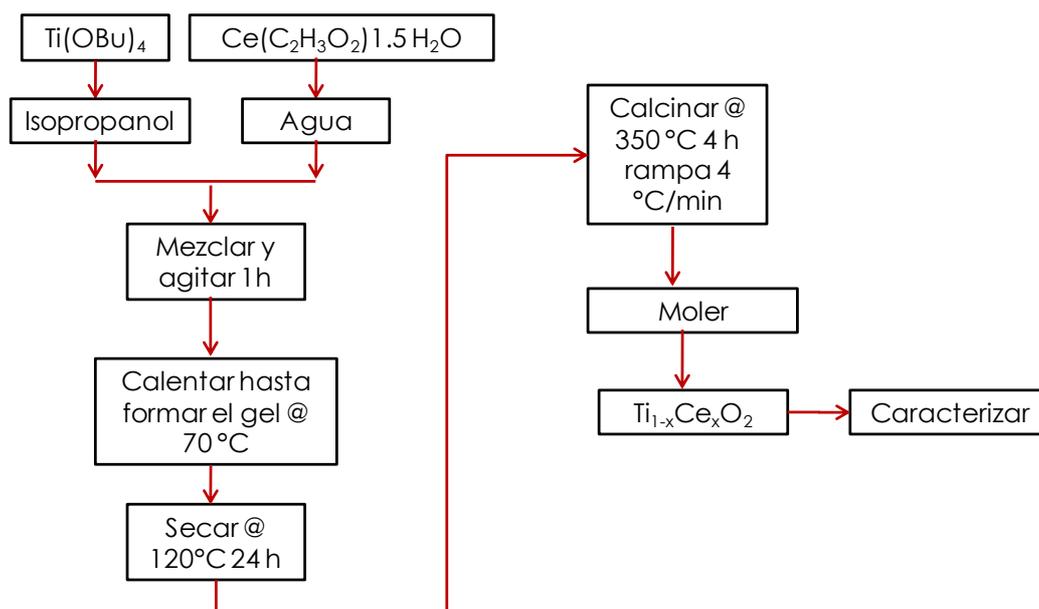


Figura 18. Diagrama de síntesis para la obtención de $Ti_{1-x}Ce_xO_2$.

3.2 SÍNTESIS DE COMPUESTOS $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$

La síntesis de TiO_2 impurificado con cerio y nitrógeno ($N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$) se hizo por el método hidrotérmico asistido por microondas. Los reactivos utilizados fueron Tween-20 (*Fluka*, $C_{58}H_{114}O_{26}$, $PM = 1226$ g/gmol) y urea (*J.T. Baker*, NH_2CONH_2 , $PM = 60.06$ g/gmol).

La urea se disolvió en agua, igualmente se preparó una solución acuosa con el surfactante Tween-20 (relación volumétrica 1:10). Se mezclaron todas las sales precursoras con sus respectivos solventes, las cuales se mantuvieron en agitación por 2 h. La solución resultante se introdujo al reactor de microondas. Este reactor, marca Anton Paar modelo Synthos 3000; operó a las siguientes condiciones:

- 7 minutos de rampa de calentamiento hasta 150 °C.
- 20 minutos a 150°C (temperatura de reacción).
- 15 minutos de rampa de enfriamiento.

La presión en el reactor fue de 18 atm y la potencia de 600 W. La solución obtenida se filtró y se lavó con alcohol isopropílico para posteriormente secarse a 80°C por 24 h. Los polvos obtenidos se calcinaron a 450°C por 4 h y se molieron y tamizaron para su caracterización. Adicionalmente, se preparó una muestra de TiO_2 por sol-gel.

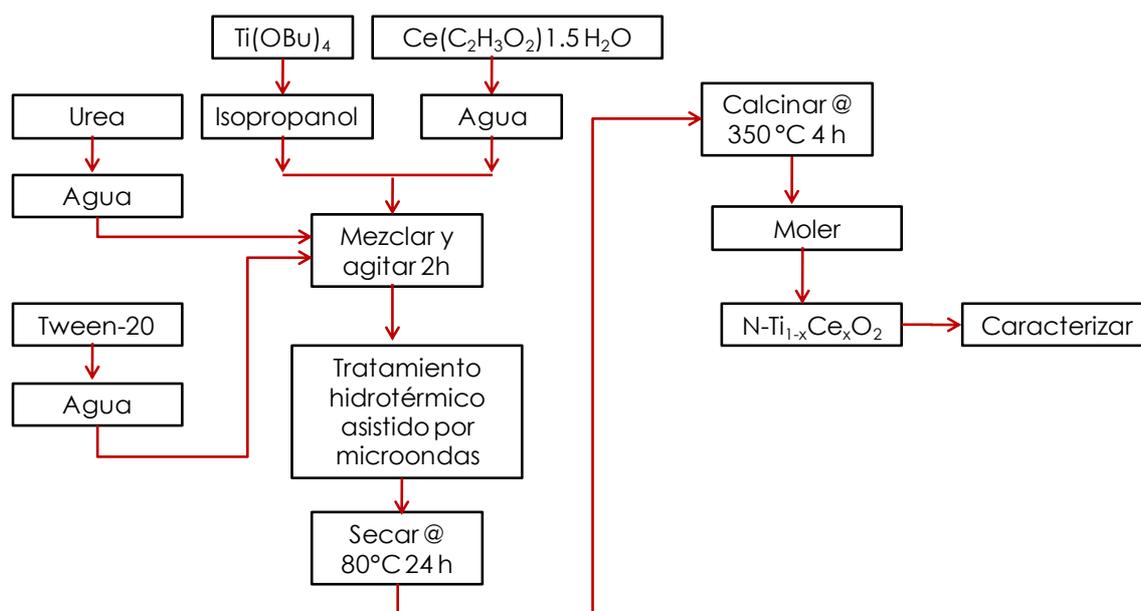


Figura 19. Diagrama de síntesis para la obtención de $N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$.



Figura 20. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.

Tabla 3. Codificación de las muestras.

Muestra	Método de síntesis	Codificación
TiO ₂	Sol-gel	TiO ₂
Ti _{0.99} Ce _{0.01} O ₂	Sol-gel	T99
Ti _{0.98} Ce _{0.02} O ₂	Sol-gel	T98
Ti _{0.95} Ce _{0.05} O ₂	Sol-gel	T95
N _y Ti _{0.98} Ce _{0.02} O _{2-y}	Tratamiento hidrotérmico asistido por microondas	NTiCe

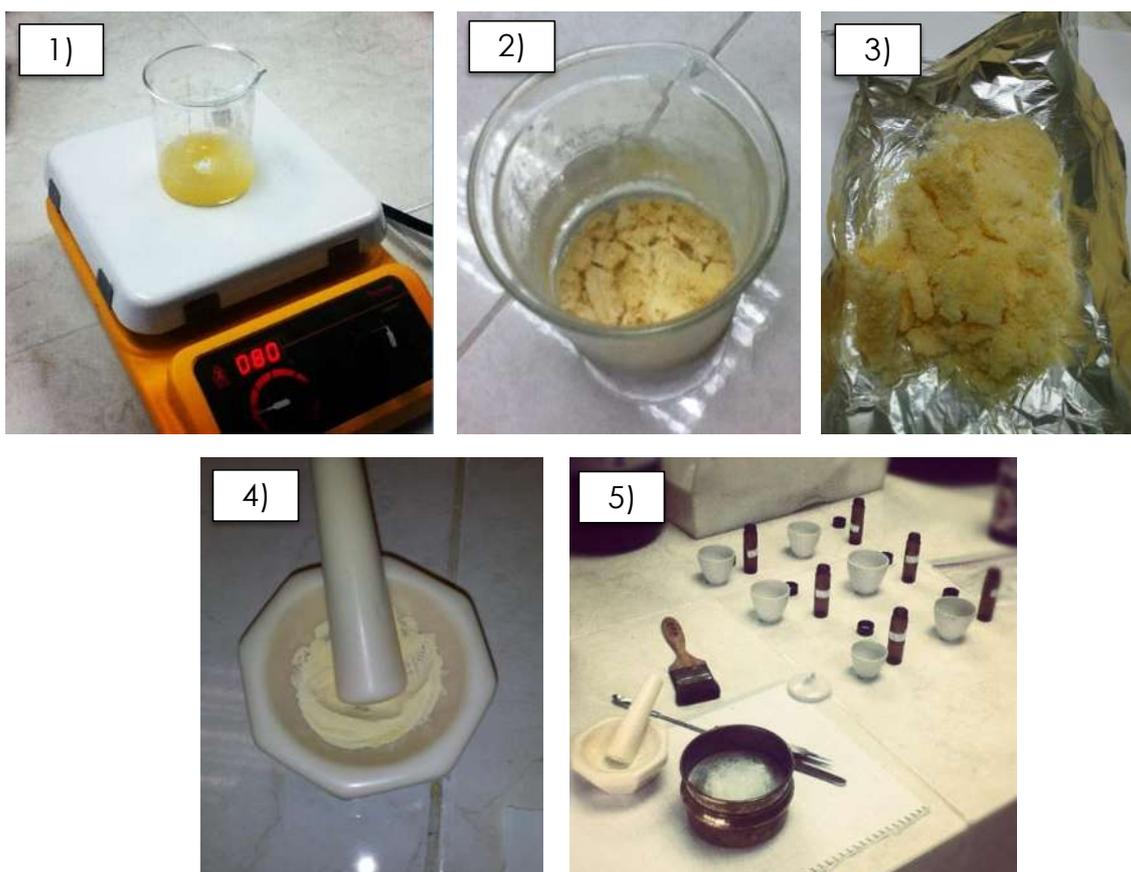


Figura 21. Síntesis método sol-gel. 1) gelación, 2) y 3) secado del gel, 4) y 5) molido y tamizado.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las espectroscopias electrónicas (MEB, MET, XPS, etc) se basan en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, presentando energías características propias que dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos. La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de la muestra objeto de estudio. En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y objetivos, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie dando morfología y topografía a la superficie de estudio. Para el análisis se usó un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6400 JEOL Noran Instruments a 15keV y 10^{-6} mmHg. Figura 22.



Figura 22. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400 JEOL Noran Instruments.

Antes de introducir la muestra a analizar se realizó un recubrimiento metálico con cobre para que haya conductividad eléctrica. Una vez metalizadas, las muestras se adhirieron con cinta de carbono en un portamuestras para finalmente ser introducidas en el microscopio.

3.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El método de difracción de rayos-X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Las estructuras cristalinas poseen planos, producidos

por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos-X. El fundamento de esta técnica se debe a la ley de William Bragg para interferencias constructivas. Bragg desarrolló una explicación de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos-X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la ecuación 3:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad [\text{ecuación 3}]$$

Donde d es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos-X.

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella única” del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad. Adicionalmente, se puede calcular el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 4) [32]:

$$B(2\theta) = \frac{0.94 \lambda}{L \cos\theta} \quad [\text{ecuación 4}]$$

Donde: $B(2\theta)$ = ancho a la mitad del pico en radianes

λ = longitud de onda de la fuente de rayos-X

L = longitud de cristal

θ = ángulo de difracción.

Esta caracterización se hizo en un equipo de difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500 usando radiación CuK α ($\lambda = 1.54$ nm).



Figura 23. Equipo de Difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500.

El tamaño de polvo de las muestras es homogéneo ya que previamente fueron molidas y tamizadas; estas se colocaron en el portamuestras y se introdujeron en el aparato. Las condiciones de operación fueron con un tamaño de paso de 0.02° en un intervalo de análisis de $20-80^\circ$.

3.3.3 Área Superficial Específica (BET)

La medición del área superficial específica se basa en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido. Se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio en su punto de ebullición (-196°C) a presiones menores a la presión de vapor. El material pesado en un portamuestra, se introduce en un recipiente con una cantidad conocida del gas hasta alcanzar el equilibrio, obteniendo la cantidad de gas adsorbido. Repitiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de la cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la isoterma de adsorción. En las isotermas de adsorción se representa la presión del gas en equilibrio en el eje x , mientras en el eje y se representa la cantidad adsorbida. Las isotermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor (P_0); a esta presión, cualquier pequeño aumento en la cantidad de gas produciría su condensación. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poro en sólidos mesoporosos. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor. Las isotermas experimentales pueden clasificarse en 5 tipos de acuerdo a S. Brunauer:

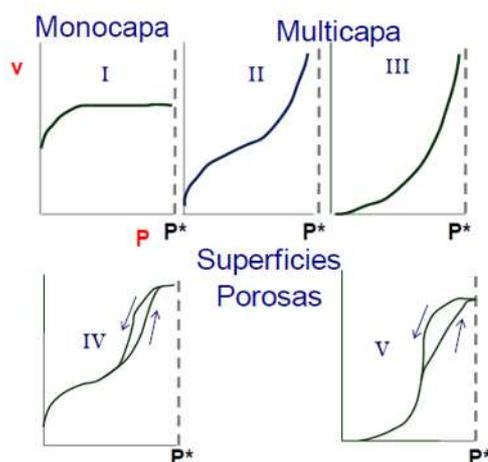


Figura 24. Tipos de isothermas de adsorción [36].

Tipo I: Denominado isoterma de Langmuir, corresponde a la adsorción de una monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: Es indicativo de una adsorción física de multicapas. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas. Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: Corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: Corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares, la condensación capilar se expresa de forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin (ecuación 5). Su correcta aplicación nos permite obtener información sobre la estructura del sólido poroso que no podemos obtener de otra manera.

$$\left(\frac{P}{P_0}\right) = e^{-\frac{2\gamma V/RT}{r}} \quad [\text{ecuación 5}]$$

Donde: P_o = presión de saturación del gas, P = presión del gas, γ = tensión superficial, r = radio de interfase esférica, V = volumen molar del líquido, R = constante de gases ideales, T = temperatura.

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación en el poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción. El uso de la ecuación de Kelvin para la determinación de la distribución del tamaño de poro está vinculado con el lazo de histéresis lo cual se debe principalmente a la geometría del poro. Supongamos un capilar según la Figura 25 con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, el radio sea menor, es decir en a . El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en a . Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta a y tenemos una P de equilibrio. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto b , ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por a . Pero en a la presión de vapor es menor ($r_a < r_b$) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción sí, de ahí la histéresis. Cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el poro y por lo tanto el ciclo de histéresis será más ancho.

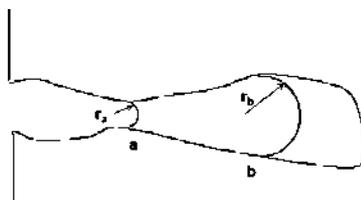


Figura 25. Capilar en el material.

Numerosos sólidos porosos están formados por aglomerados de partículas esféricas de igual radio en una configuración cúbica regular. Un sólido poroso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales se presentan en la práctica. Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclos de histéresis

pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC en H_1 , H_2 , H_3 y H_4 (Figura 26).

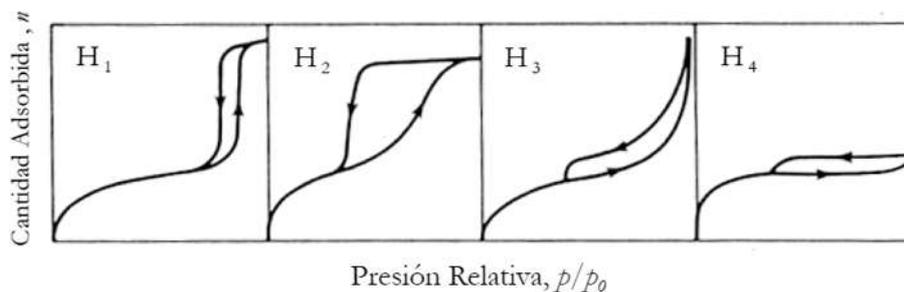


Figura 26. Clasificación de los lazos de histéresis.

La H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una meseta pronunciada. La tipo H_3 y H_4 no presentan meseta a presiones altas; por lo que, a veces, es difícil determinar la rama de desorción. Cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H_1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos producen la tipo H_2 , que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H_3 y H_4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. El equipo que se usó para este análisis es marca QUANTACHROME modelo Autosorb-1. Los valores del área superficial específica fueron determinados por la técnica BET. El tamaño de poro promedio y volumen de poro se llevó a cabo en base a las curvas de adsorción de nitrógeno y aplicando el método BJH.



Figura 27. Equipo para la medición del área superficial específica marca QUANTACHROME.

La fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial específica de los materiales se efectuó a la temperatura de -196°C . Se colocaron 0.1 g del compuesto en el portamuestra, este se desgasificó durante 2 horas a 250°C y finalmente, se colocó en el equipo.

3.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que las moléculas (o los distintos grupos funcionales en ellas) vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo. Esta técnica se basa en las vibraciones de los átomos. Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo. Una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético del IR si: 1) Se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula durante un movimiento vibracional o rotacional y; 2) La frecuencia asociada al fotón coincide con la frecuencia natural del movimiento vibracional.

Tabla 4. Zonas espectrales del infrarrojo.

INFRARROJO	Longitud de onda (nm)
Cercano	700 – 2 500
Medio	2 500 – 50 000
Lejano	50 000 – 150 000

Todos los compuestos moleculares pueden manifestar una serie de bandas de absorción y cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace en concreto dentro de la molécula. Para la técnica de espectroscopia de IR se usó el equipo marca Bruker modelo Tensor 27. 0.003 g de muestra se mezclaron con 0.3 g de bromuro de potasio, se hizo una pastilla con estos compuestos la cual se colocó en el portamuestras del equipo donde posteriormente se hizo incidir un haz de energía dando como resultado el espectro del compuesto analizado.



Figura 28. Equipo de espectroscopia de infrarrojo marca Bruker modelo Tensor 27.

3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La fuente de información de esta técnica radica en los electrones que atraviesan la muestra, ya sea como electrones transmitidos o difractados. El equipo utilizado fue marca Philips Tecnai TF-20 con un voltaje de aceleración de 200 kV, el haz de electrones fue generado en un filamento de emisión de campo, el cañón de electrones trabajó a un vacío de 1.33×10^{-6} Pa.



Figura 29. Microscopio electrónico de Transmisión Philips Tecnai TF-20.

Se tomó la cantidad de muestra necesaria, se molió en un mortero con alcohol isopropílico, esta mezcla se introdujo en un vial herméticamente cerrado y se colocó en un baño ultrasónico para la dispersión de las partículas. Se puso en la rejilla la cantidad necesaria de muestra, se dejó secar y finalmente se introdujo en el microscopio.

3.3.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una de las técnicas de análisis químico englobadas bajo el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es empleada para determinar el estado químico así como la composición superficial de los catalizadores sólidos. En la espectroscopia XPS los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los que inciden, emitiéndose fuera del átomo desde su nivel original. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con energía típica de rayos-X, monocromática y de energía conocida, de forma que registrando la distribución de energía de los electrones emitidos se puede obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitatriz puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. La inmensa mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las 5 – 10 primeras capas del sólido.



Figura 30. Equipo de XPS ESCA-SAM de Perkin-Elmer modelo 560.

La característica más importante de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X es el permitir diferenciar distintos estados de oxidación de los átomos de las muestras analizadas, así como el estudio de su composición. El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a

su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características [9]. Los análisis se realizaron en un equipo ESCA-SAM de Perkin-Elmer modelo 560, que trabaja con una presión de 1×10^{-9} torr (Figura 30).

Antes de ser analizadas las muestras tuvieron un tiempo de limpieza de 5 minutos por erosión con iones argón a 4 keV en un área de 5mm x 5 mm. Para el análisis se excitó con rayos-X de AlK α con 15 keV de energía. El espectro es calibrado usando los picos de Cu 2p $_{3/2}$ (932.4 eV) y Cu 3p $_{3/2}$ (74.9 eV) y para la calibración de la energía se toma el pico C 1s en 284.6 eV.

3.3.7 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

La Espectroscopia UV-Vis se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 1000 nm. La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera de integración, la cual consiste en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene generalmente como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

La espectroscopia UV-Vis en reflectancia difusa puede ser empleada para determinar la energía del band gap. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec-2048) equipado con una esfera integradora (Ocyan Optics, Mod ISP-50-8-R-GT) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) (Figura 31). Se colocaron 0.1 g de los polvos en el portamuestras, se ajustó la esfera de integración, se calibró el espectro de reflectancia con un blanco de referencia para finalmente obtener los espectros de reflectancia.



Figura 31. Equipo de Espectroscopia UV-Vis marca Avantes.

3.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Los estudios de la actividad fotocatalítica fueron realizados en dos partes, primeramente con el colorante azul de metileno debido ya que es un colorante ampliamente utilizado en estudios de degradación fotocatalítica; y como segunda parte se usó lignina sintética (*Aldrich*, $PM = 28\ 000\ g/gmol$). Para la degradación mediante radiación UV, se usó una lámpara de 250 W con un pico de emisión en los 250 nm; la configuración del reactor se muestra en la Figura 32. Para la degradación con luz visible se utilizó una lámpara de halógeno de 500 W (Figura 33).

3.4.1 Azul de metileno

Para el estudio de actividad fotocatalítica usando el colorante azul de metileno se preparó una solución a 10 ppm. A esta solución se agregó el catalizador a una concentración de 1 g/L, se agitó durante 20 minutos en una caja oscura para la adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Posteriormente la solución se irradió con energía UV y luz visible. Se tomaron alícuotas periódicamente, para después ser centrifugadas por 10 min a 4 000 rev/min antes de medir las absorbancias en un espectrofotómetro marca JenWay 6505 UV/Vis a una longitud de onda de 664 nm.



Figura 32. Fotorreactor energía UV.



Figura 33. Fotorreactor de luz visible.

3.4.2 Lignina

La solución de lignina se preparó pesando 0.04 g de lignina, diluidos en 5 mL de una solución de NaOH 0.05M, se agregó bajo agitación vigorosa la lignina, posteriormente se aforó a 1 L con agua desionizada y el pH fue ajustado a 8 con una solución de NaOH 0.05 M. La concentración del catalizador fue 1 g/L, se agitó durante 20 minutos en una caja oscura para después iniciar la radiación de energía UV y visible. Se tomaron alícuotas periódicamente, para después ser centrifugadas por 10 min a 4 000 rev/min y finalmente se midió la Demanda Química de Oxígeno (DQO) antes y después del proceso fotocatalítico.

3.4.2.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se define como la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte [41]. Se utiliza una solución acuosa muy ácida (ácido sulfúrico, H_2SO_4) con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para oxidar la materia orgánica, sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador de la oxidación de alcoholes aminoácidos y sulfato de

mercurio (HgSO_4) [42]. Dado que la lignina absorbe en una longitud de onda de 291 nm se complica la determinación de degradación mediante absorbancias ya que a longitudes de onda menores a 400 nm el catalizador absorbe y cualquier partícula suspendida hace que el análisis sea erróneo, adicionalmente al haber degradación de la lignina hay formación de productos secundarios y estos igualmente absorben en rangos de 200-400 nm; para evitar este error se midió la degradación de la lignina por el cambio en la DQO.

Se usaron de viales para DQO marca Hach de rango algo (20-1500 mg/L) para la solución inicial de lignina (dilución 1:10) y de rango bajo (3-150 mg/L) para la solución final, se vertieron 2 mL en cada vial; posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico a 150°C durante dos horas en un digestor y finalmente mediante un espectrofotómetro marca Hach DR/400U se obtuvo el valor de DQO.



Figura 34. Espectrofotómetro y Reactor de DQO. Marca Hach.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de las caracterizaciones por MEB, DRX, BET, IR, MET, XPS, Reflectancia difusa y actividad fotocatalítica de los compuestos sinterizados.

4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En las Figuras 35-39 se muestran tres fotomicrográficas de las muestras TiO_2 , T99, T98, T95 y NTiCe a diferentes magnificaciones (10 000X, 5 000X y 2 000X), se observa el diámetro de los aglomerados que es de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ con morfología homogénea, estos aglomerados están constituidos por nanopartículas de $\sim 342 \text{ nm}$ para TiO_2 , de 550 nm para el compuesto T99, de 500 nm para T98 y de 615 nm para T95 (valor promedio del diámetro de 30 nanopartículas usando el programa Lince). El tamaño de los aglomerados crece en función directa con el contenido de cerio.

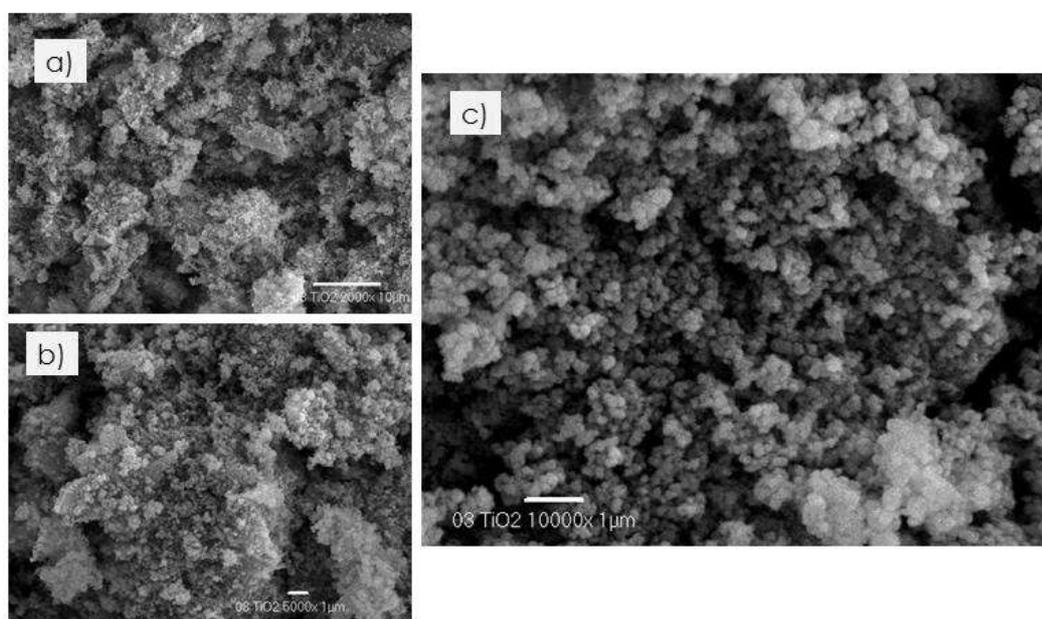


Figura 35. Fotomicrográficas MEB que presentan la morfología de la muestra TiO_2 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).

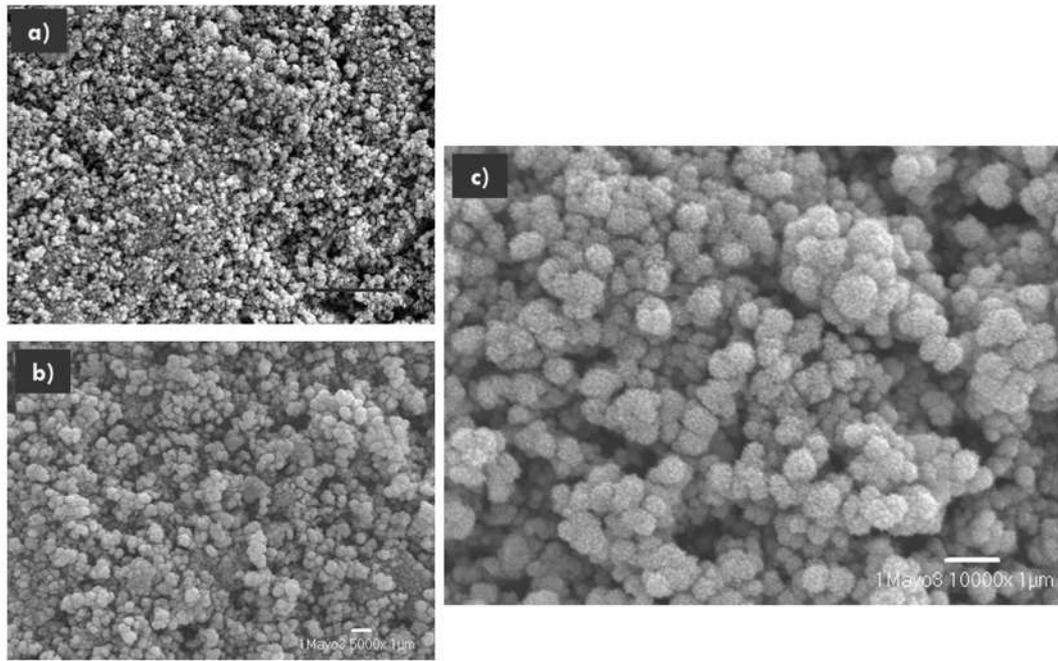


Figura 36. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T99 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).

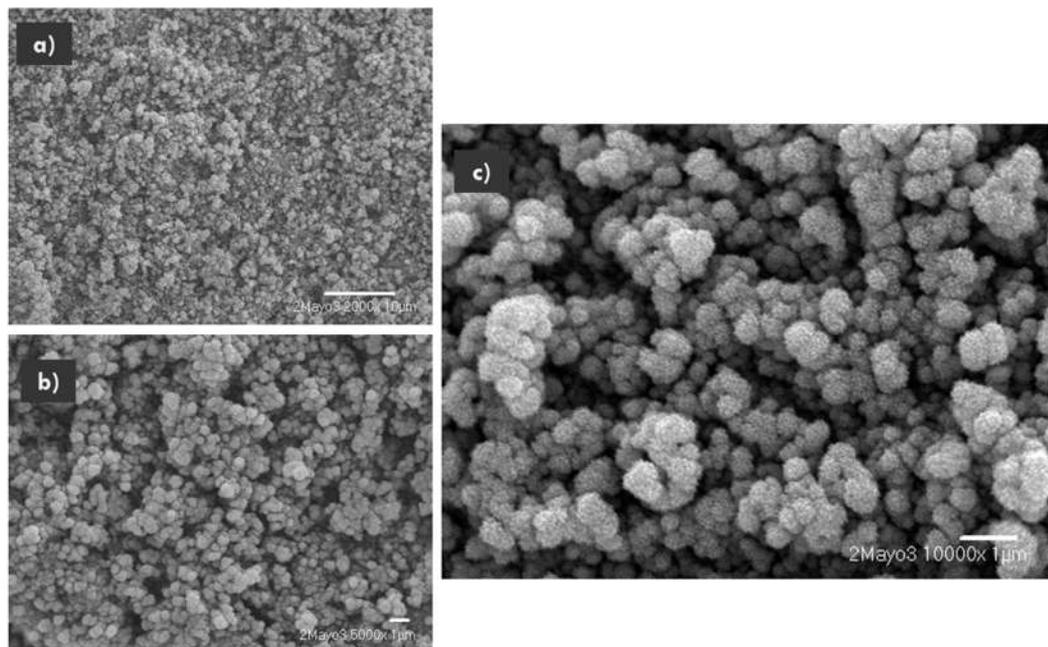


Figura 37. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T98 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).

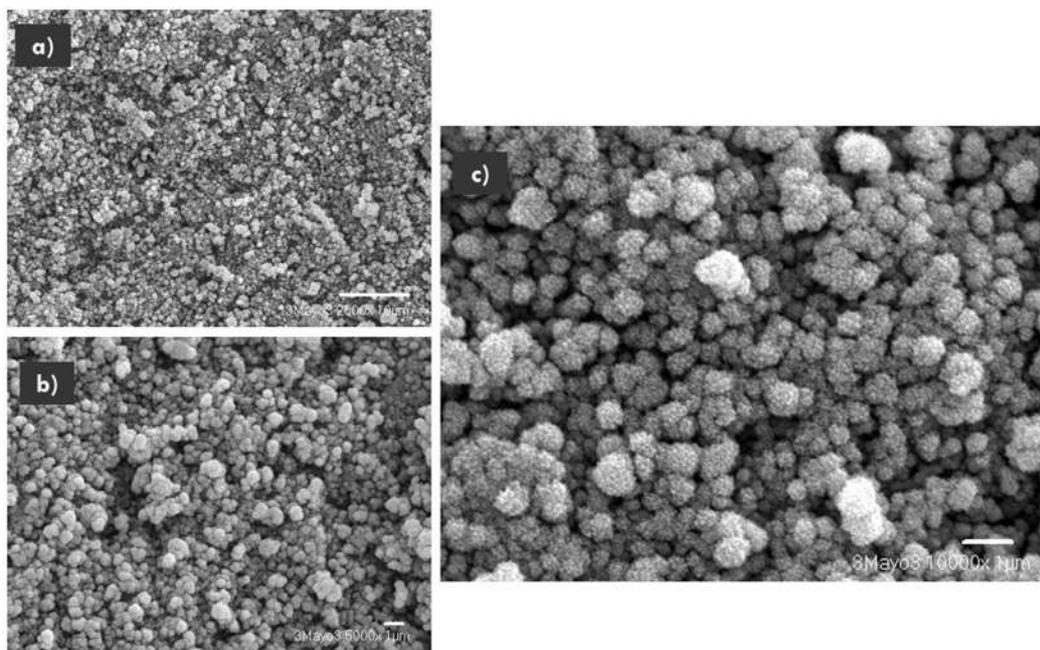


Figura 38. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra T95 a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).

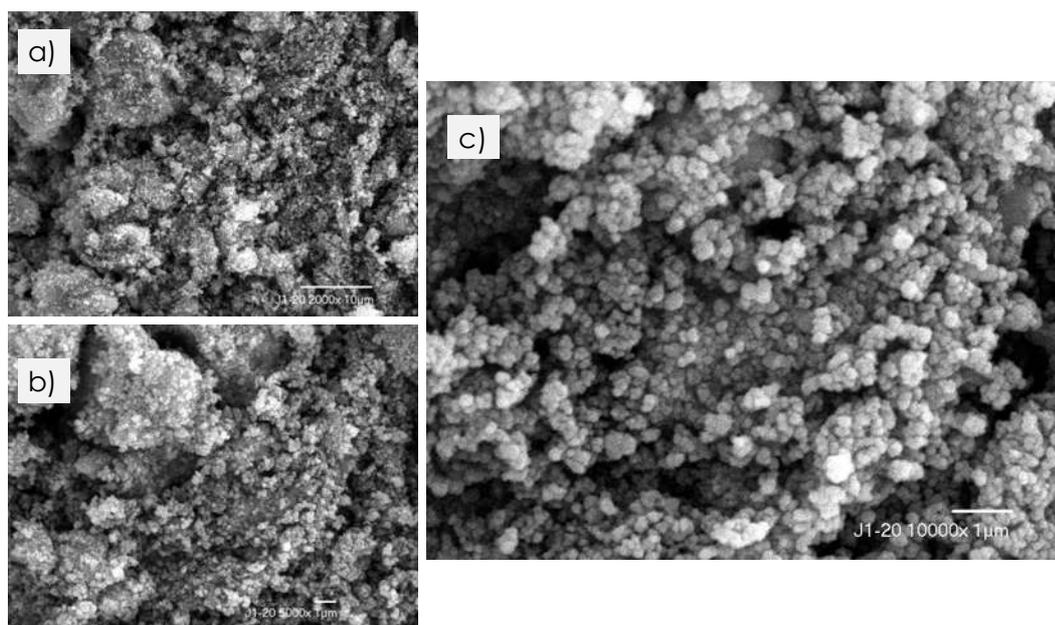


Figura 39. Fotomicrografías MEB que presentan la morfología de la muestra NTiCe a 2000X (a), 5000X (b) y 10000X (c).

En la muestra NTiCe los aglomerados tienen un diámetro aproximado de $0.5 \mu\text{m}$ compuestos de partículas pequeñas de 326 nm . Todas las muestras presentan porosidad y una distribución y morfología esférica homogénea. La muestra NTiCe tiene un menor tamaño de partícula (aproximadamente 80% más pequeñas a las impurificadas con cerio), atribuyéndose esto a la presencia del Tween-20 y al método de síntesis.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La Figura 40 muestra los difractogramas obtenidos para los diferentes compuestos. En todos los compuestos se observa la formación de la fase anatasa la cual es la fase fotocatalíticamente más activa del TiO_2 . En las muestras impurificadas con cerio y con cerio y nitrógeno, la base de las reflexiones mostradas es más ancha; lo cual indica que los tamaños de cristal son más pequeños. En el apéndice I se muestran los espectros de T99, T98 y T95 indizados con sus fichas cristalográficas.

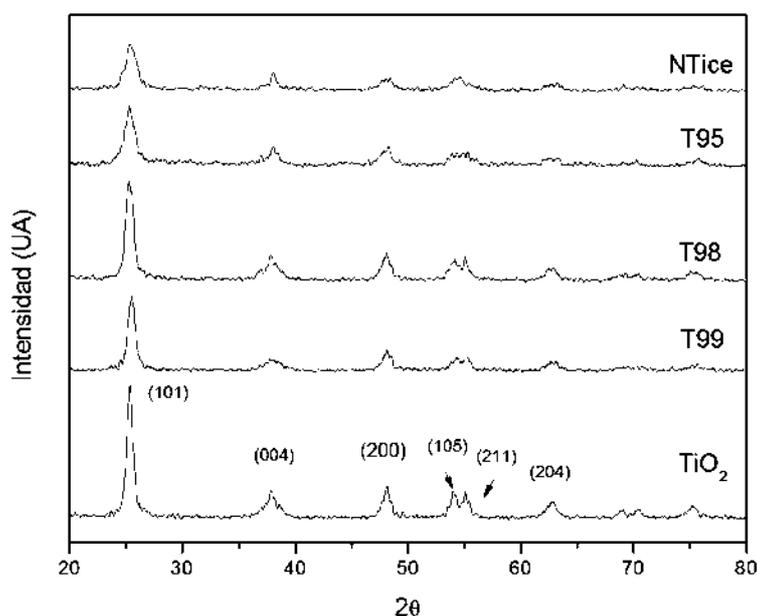


Figura 40. Difractogramas de los compuestos sintetizados.

Otra observación es que la intensidad en la señal disminuye al incrementarse la cantidad de cerio en el TiO_2 , y también disminuye el tamaño de cristal al aumentar la cantidad de cerio, lo cual se confirmó por medio de la ecuación de Scherrer. Igualmente, la presencia de nitrógeno y del Tween-20 en el compuesto NTiCe promueven la formación de un menor tamaño de cristal. El apéndice B se muestra un ejemplo del cálculo de tamaño de cristal. En la Tabla 5 se presenta el tamaño de cristal obtenido al aplicar la ecuación de Scherrer.

Tabla 5. Tamaño de cristal.

Muestra	Tamaño (nm)
TiO_2	13.11
T99	9.95
T98	11.27
T95	8.24
NTiCe	7.68

Se preparó una muestra mezclando TiO_2 y CeO_2 en porcentaje molar 98% TiO_2 y 2% CeO_2 . La Figura 41 muestra el difractograma de este compuesto comparado con el de TiO_2 , se observa la presencia de la fase cerianita (C) lo cual indica que el cerio no está difundido en la fase anatasa (A) sino que forma cristales afuera de esta.

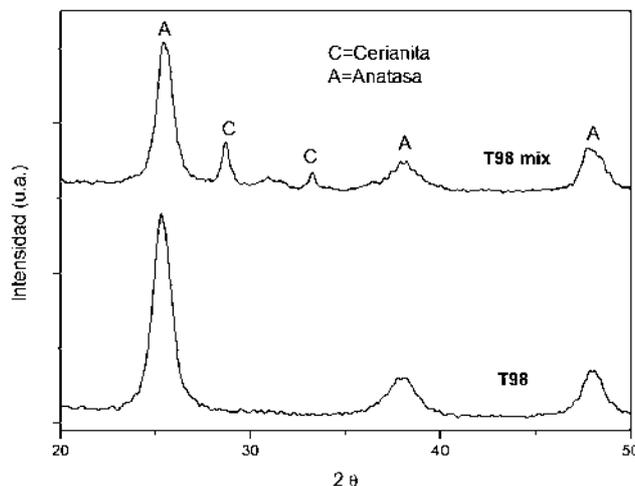


Figura 41. Difractogramas de T98 mix y TiO_2 .

De acuerdo con Sun y col. [30] la presencia de cerio en el TiO_2 previene la transformación de la fase anatasa a rutilo al incrementarse la temperatura de calcinación además de inhibir el crecimiento de cristal. La Figura 42 muestra los difractogramas de los compuestos T98 y TiO_2 calcinados a 350°C, 500°C y 650°C. Se observa que a 650°C el TiO_2 forma la fase rutilo, sin embargo a esta misma temperatura en el compuesto T98 no hay cambio de fase además de la formación de un menor tamaño de cristal, esto debido a la presencia del cerio.

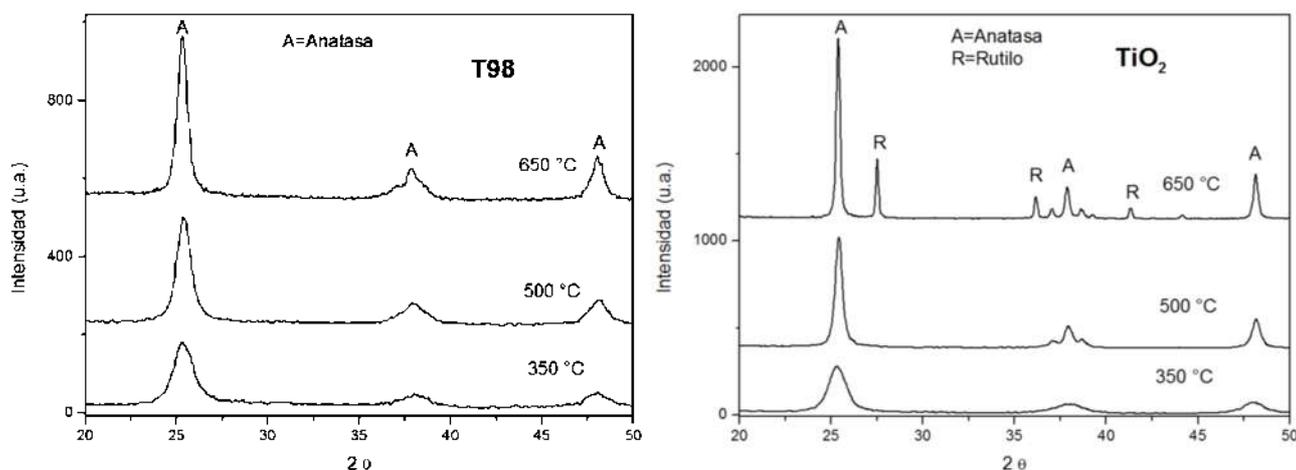


Figura 42. Difractogramas de T98 y TiO_2 a diferentes temperaturas de calcinación.

Debido a que el tamaño del catión Ti^{4+} (0.68 Å) es menor al de los iones Ce^{3+}/Ce^{4+} (1.03/1.02 Å) es poco probable que el cerio ocupe los sitios del titano en la fase anatasa. Entonces estos se colocan en la superficie de la partícula, en los límites de grano. Estos cationes Ce^{3+}/Ce^{4+} relativamente grandes inhiben el crecimiento cristalino del TiO_2 mediante la formación de enlaces Ce-O-Ti. Adicionalmente, los iones de lantánidos son conocidos por ser menos reactivos que las especies precursoras de TiO_2 , lo cual disminuye la velocidad de los procesos de condensación y cristalización de las estructuras cristalinas [40].

4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la medición de las propiedades texturales de las muestras.

Tabla 6. Propiedades texturales de los compuestos.

COMPUESTO	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	DIÁMETRO DE PORO (nm)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)
TiO ₂	130.99	5.68	0.236
T99	123.28	4.89	0.191
T98	152.65	3.4	0.134
T95	157.82	3.82	0.176
NTiCe	197.76	3.47	0.154
Sigma	18.75 [44]	-	-

La presencia del Tween-20 en el compuesto NTiCe incrementa en un 50% el área comparada con el TiO_2 y la presencia del cerio promueve una mayor área superficial. En todos los compuestos se obtuvieron estructuras mesoporosas, independientemente del método de síntesis y del uso del surfactante. El método sol-gel favorece la formación de estructuras mesoporosas, las cuales se obtienen durante el proceso de síntesis, específicamente en las reacciones de hidrólisis y condensación. La Figura 43 muestra de manera comparativa las isothermas de adsorción y la distribución del tamaño de poro de todos los compuestos sintetizados, y en las figuras 44-48 se esquematizan estas gráficas de manera independiente para cada compuesto.

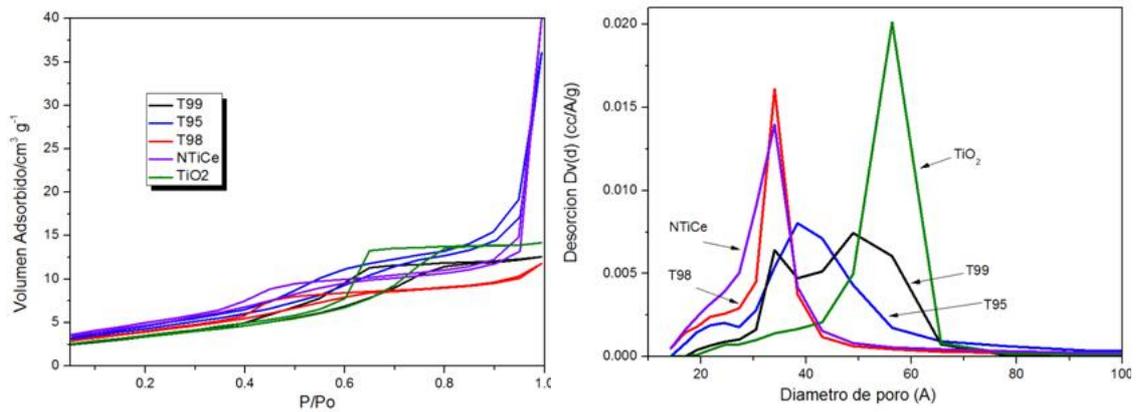


Figura 43. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de todos los compuestos.

En la Figura 43 se observa que todas las isotermas de adsorción tienen forma similar, sin embargo los compuestos NTiCe y T95 muestran una mayor cantidad de gas adsorbido, lo que se traduce en una mayor área superficial del compuesto. En cuanto a la gráfica de distribución de tamaño de poro, todos los compuestos excepto T99 tienen una distribución unimodal dentro del intervalo de mesoporos. El compuesto TiO₂ obtuvo un mayor valor de tamaño de poro mientras que el NTiCe y el T98 tienen un valor de 3.47 y 3.4 nm respectivamente, muy cercano a los valores de microporo; esto se puede atribuir a que el NTiCe fue sintetizado en el reactor de microondas, y dado que el tiempo de reacción es menor en este proceso, no se favoreció la formación de las cadenas en las reacciones de hidrólisis lo cual no incentivó la formación de tamaño de poros mayores. La presencia del Tween-20 no tiene efecto en este parámetro, se obtuvo una distribución y valor similar al T98.

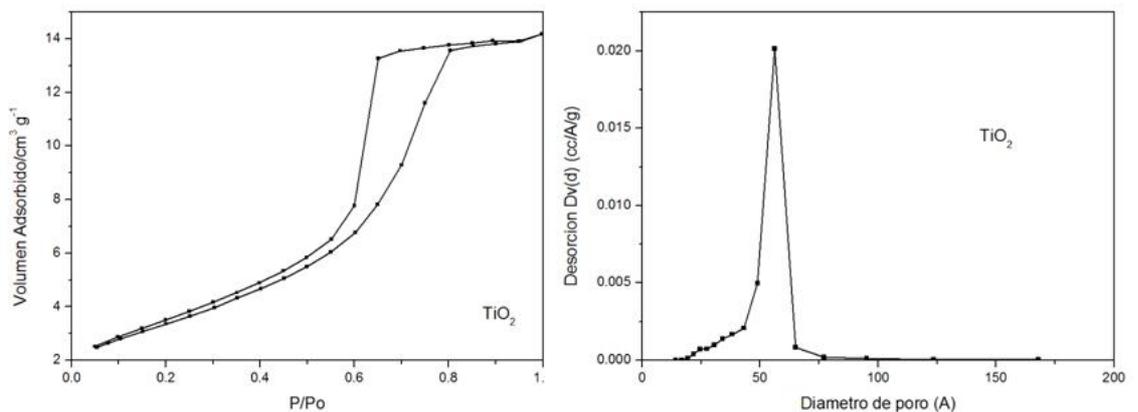


Figura 44. Isoterma de adsorción y distribución de tamaño de poro de TiO₂.

Las isothermas de adsorción de TiO_2 y T99 mostradas en las figuras 44 y 45, son claramente del tipo 4, con su pronunciada meseta y lazo de histéresis. El tamaño de poro del TiO_2 es unimodal no así el del T99, en el cual se obtuvieron valores de tamaño de poro mayoritariamente en 4.9 nm, sin embargo una pequeña fracción en 3.4 nm.

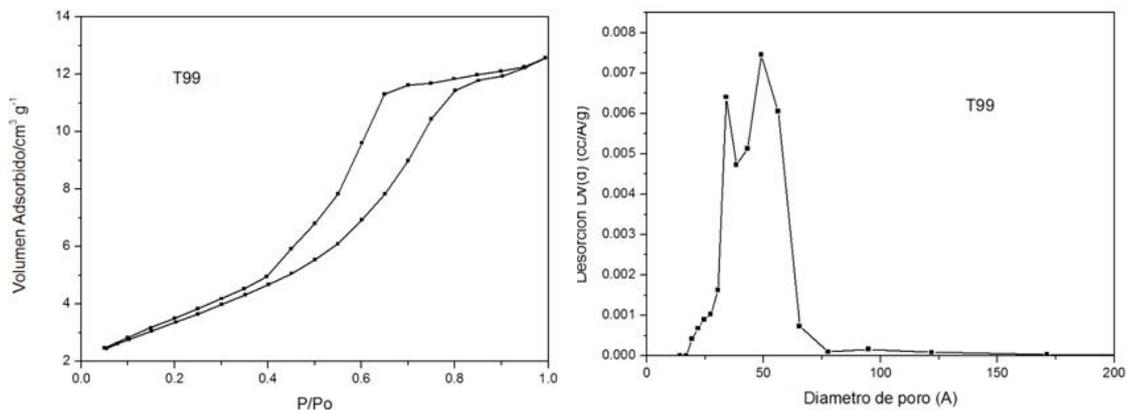


Figura 45. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T99.

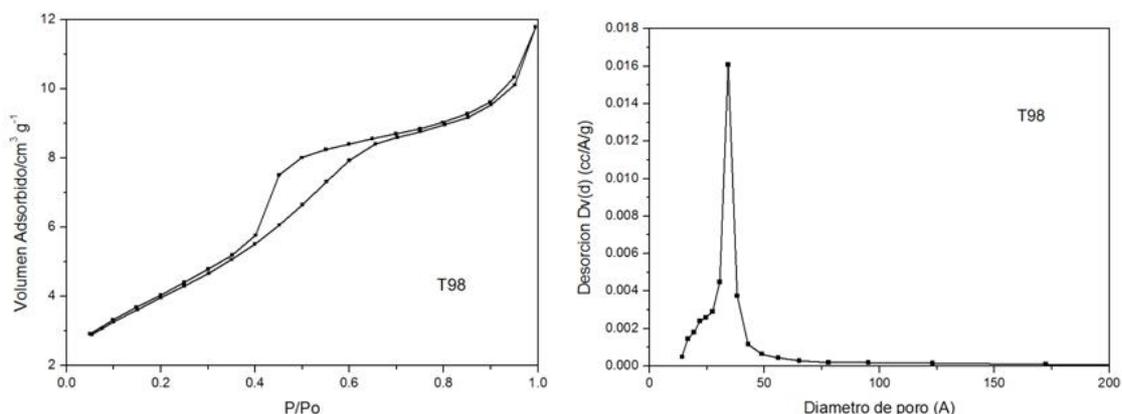


Figura 46. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T98.

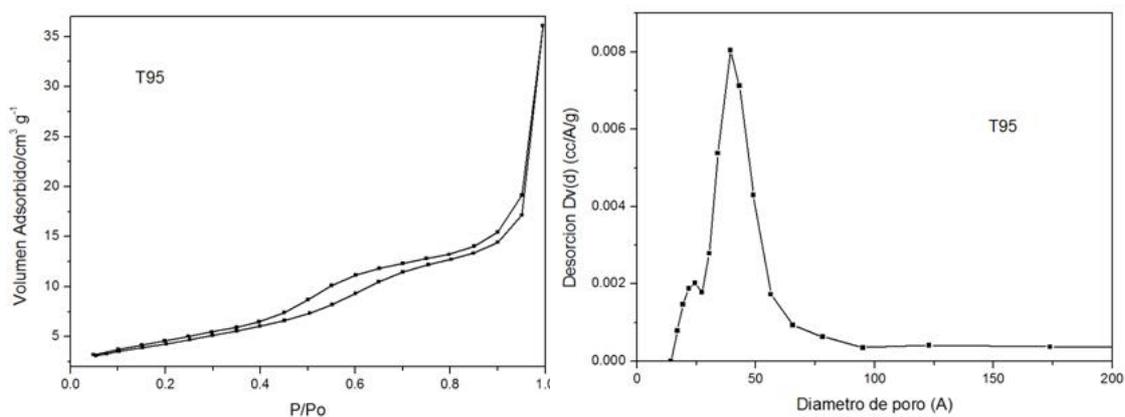


Figura 47. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de T95.

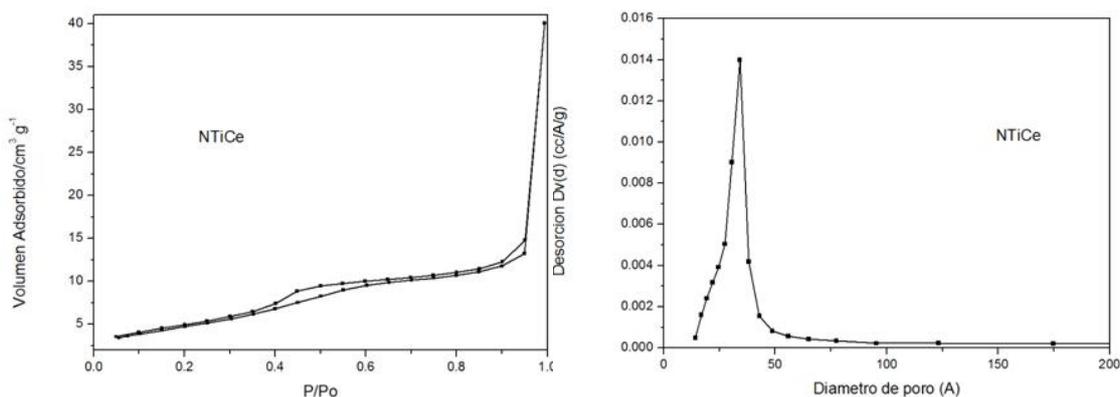


Figura 48. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro de NTiCe.

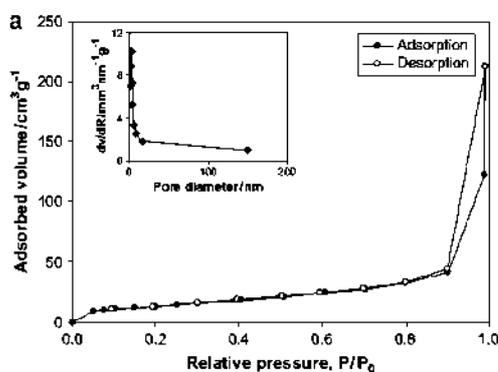


Figura 49. Isotherma de adsorción de TiO₂ Degussa P-25 [39].

Los lazos de histéresis en todas las isothermas describen la existencia de materiales mesoporosos, En el rango de 0.4-0.9 P/P_0 se observa un incremento en el volumen de nitrógeno adsorbido el cual se atribuye a la condensación capilar indicando porosidad homogénea y tamaño de poro pequeño. Las isothermas de los compuestos TiO₂ y T99 muestran una clara histéresis tipo H₂ con una pronunciada meseta característica de la mayoría de los óxidos inorgánicos lo que indica la presencia de poros irregulares de forma de cuello de botella. En cambio la isoterma de los compuestos T98, T95 y NTiCe muestran una histéresis similar a H₁ reflejando un material de aglomerados de partículas esféricas de tamaño y distribuciones aproximadamente uniformes además de poros de tamaño regular. En estos compuestos el incremento del área superficial es inversamente proporcional al aumento en el tamaño del poro y al aumento en el volumen de poro. La presencia del Tween-20 favorece la formación de poros de mayor tamaño, de valores altos de volumen de poro ni de poros ordenados. Comparando las isothermas de adsorción de los compuestos sintetizados con la del TiO₂ Degussa P-25 reportada por Sreethawong y col. en la Figura 49 se observa claramente que este material no muestra lazo de histéresis y por lo tanto no es un

material poroso. En el apéndice E se muestran las gráficas del área obtenidas por el método BET.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

En la Figura 50 se muestran los espectros de IR de los compuestos sintetizados donde se observa que existen bandas situadas en el intervalo de $550\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ características de enlaces Ti-O-Ti [11]. En los compuestos impurificados con cerio se observa que se hace más intensa la banda en los 1300 cm^{-1} al incrementar la cantidad de este. Los picos en 1403 , 1185 , 1129 y 1058 cm^{-1} en el compuesto NTiCe se atribuyen a la presencia del nitrógeno en el material ya que la adición del nitrógeno en el TiO_2 introduce modos de vibración entre 1000 y 1600 cm^{-1} [13]. Las señales que aparecen en los espectros IR alrededor de los 3400 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos -OH, mientras que la señal localizada a los 1630 cm^{-1} es asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida [11].

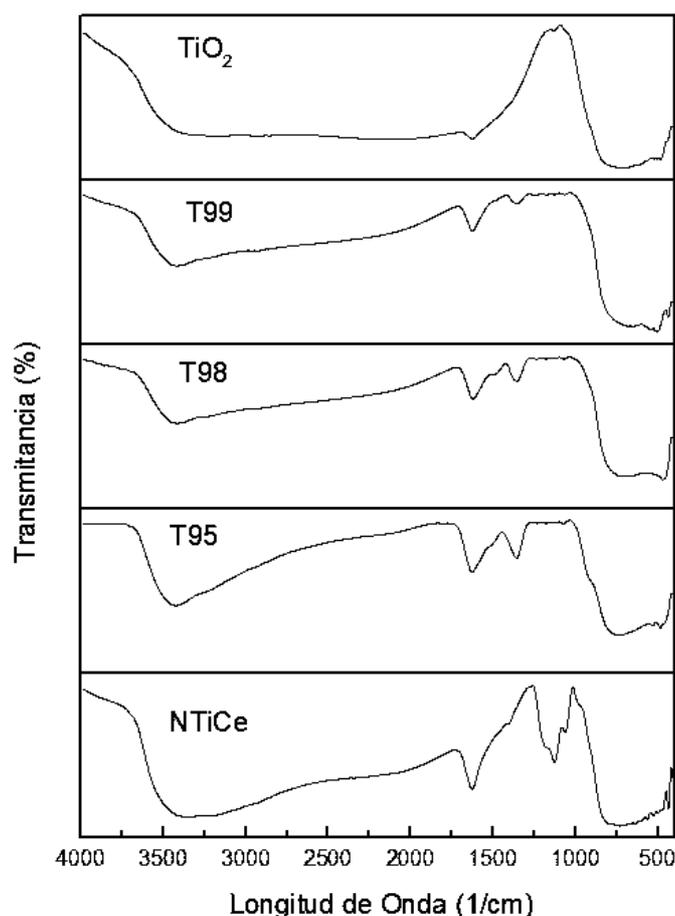


Figura 50. Espectros de espectroscopia de infrarrojo (IR).

4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

En las Figuras 51-56 se presentan las fotomicrografías de campo oscuro y campo claro, fotomicrografías de alta resolución, patrón de difracción y planos de las muestras de TiO_2 y NTiCe .

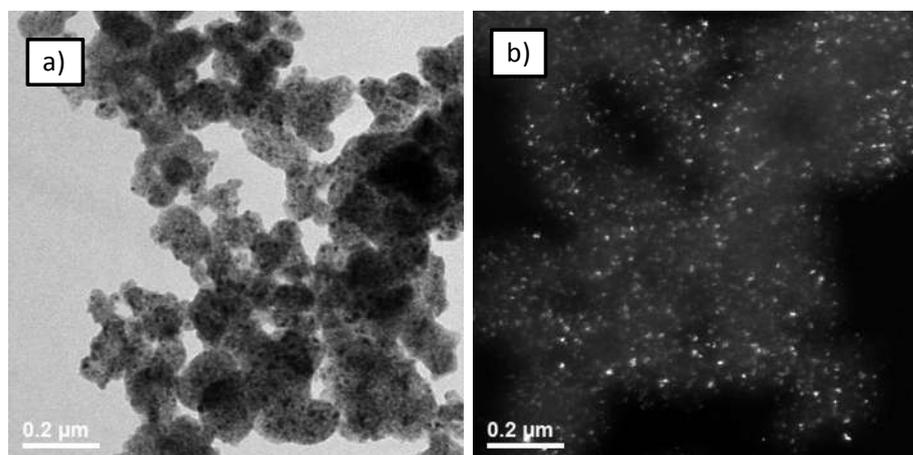


Figura 51. Fotomicrografías MET de morfología de la muestra TiO_2 a) campo claro y b) campo oscuro

En las fotomicrografías campo oscuro y campo claro de la muestra TiO_2 (Figura 51) se muestran aglomerados de ~ 400 nm compuestos de partículas de tamaño menor. En la muestra NTiCe se observa aglomerados de ~ 300 nm constituidos de partículas menores a 100 nm (Figura 52). En ambas se observa porosidad.

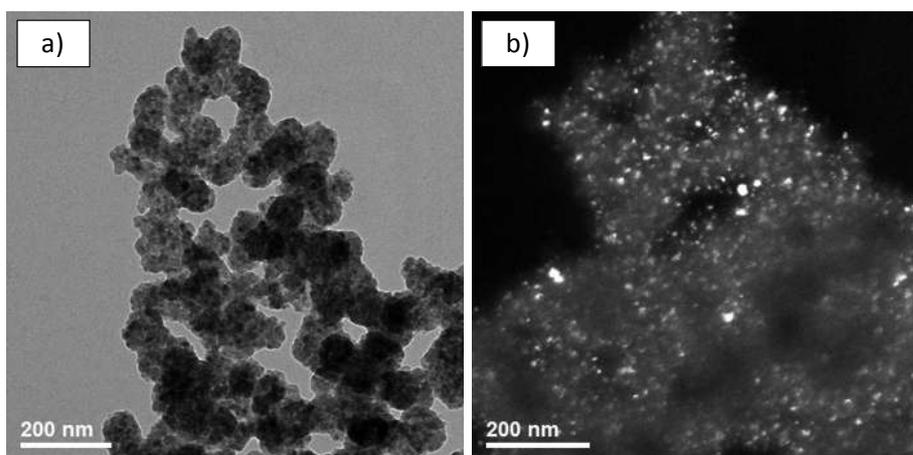


Figura 52. Fotomicrografías MET de morfología a) campo claro y b) campo oscuro de la muestra NTiCe .

En la Figura 53 se puede comparar el tamaño de partícula en el compuesto TiO_2 (~172 nm) y en el NTiCe (~101 nm). La reducción del tamaño de aproximadamente 42% se atribuye a la presencia del cerio y del surfactante; ya que el cerio inhibe el crecimiento del cristal y por lo tanto de la partícula.

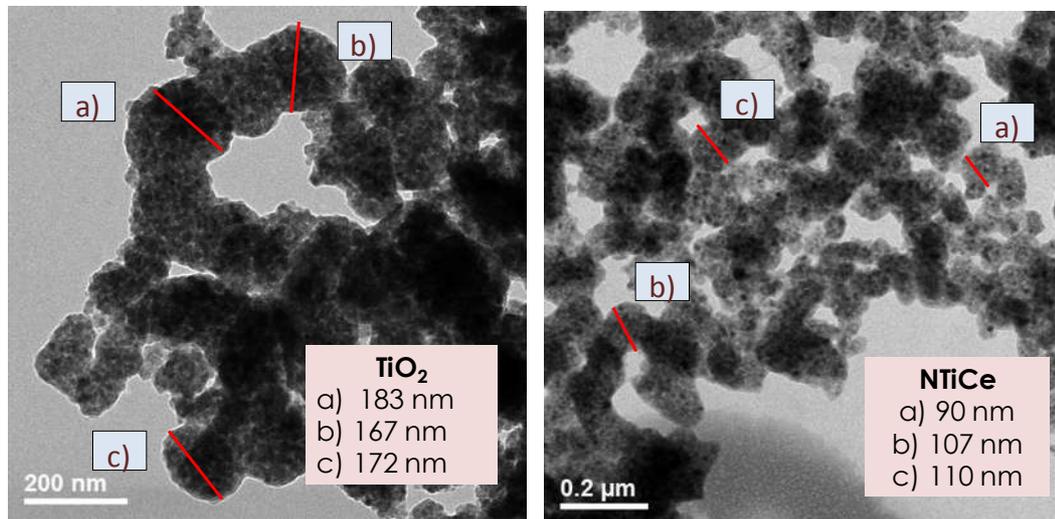


Figura 53. Tamaño de partícula de los compuestos TiO_2 y NTiCe .

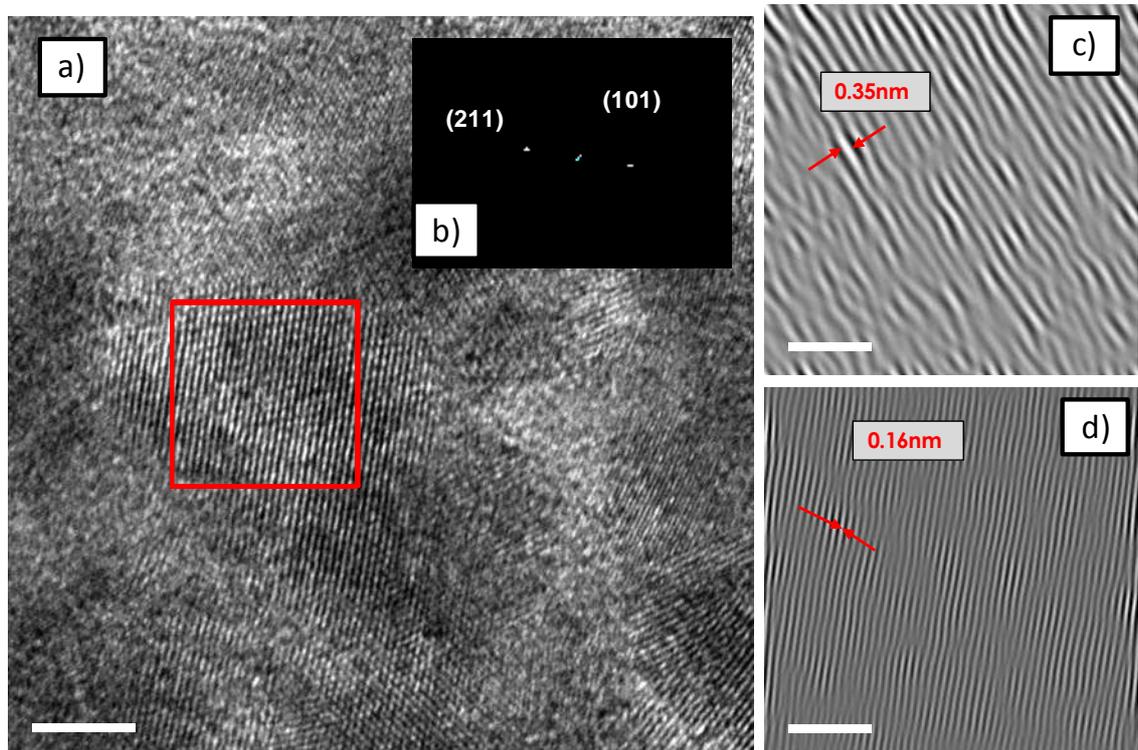


Figura 54. a) Fotomicrografía de alta resolución b) Patrón de difracción c) Plano (101), d) Plano (211) de la muestra de TiO_2

La Figura 54 muestra la fotomicrografía de alta resolución del compuesto TiO_2 , además del patrón de difracción del área marcada. La imagen c) muestra los planos y su

distancia entre sí del plano (101) de la Anatasa que tiene una distancia de 0.35 nm. La imagen d) muestra los planos y su distancia del plano (211) de la anatasa (ficha cristalográfica 01-070-6826). Las tarjetas que se usaron para indizar los planos de los compuestos se encuentra en el apéndice A.

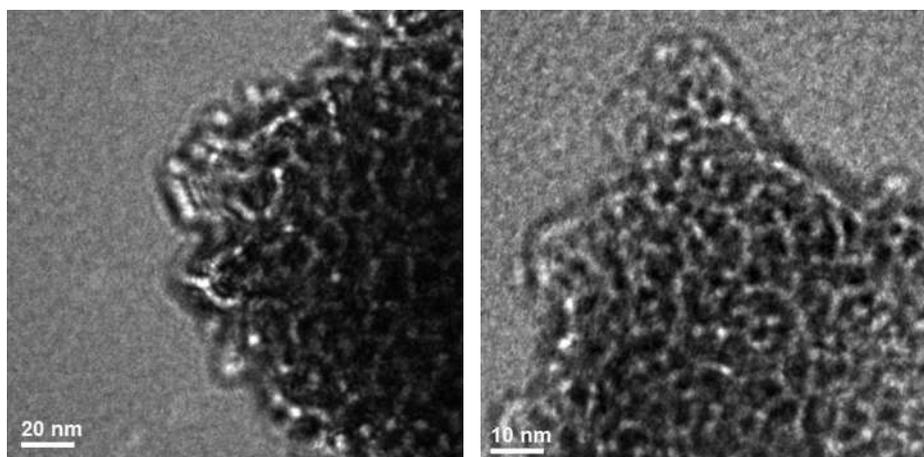


Figura 55. Fotomicrografía con subenfoco de la muestra NTiCe.

La estructura mesoporosa del material puede observarse por microscopía electrónica de alta resolución empleando la técnica del desenfoque de la imagen. Provocando sub-enfoque y sobre-enfoque de la imagen se crea el contraste adecuado para, con la iluminación del haz de electrones, poder visualizar los canales porosos en el material. La Figura 55 muestra imágenes (a) subenfocada y (b) sobreenfocada del compuesto NTiCe. En estas imágenes se observan claramente los canales porosos interconectados a lo largo del material, estos canales porosos presentan una estructura desordenada que ha sido reportada como estructura porosa tipo “worm-like” (estructura porosa entrecruzada y desordenada semejante a los gusanos de tierra). Como puede observarse en las micrografías de la Figura 55, los diámetros de los canales mesoporosos están en el orden de 2 a 4 nm, valor que corresponde al obtenido mediante BET de 3.47 nm. J. Zhang [31] establece que la presencia de mesoporos extralargos provee de canales más eficientes para el transporte de moléculas de reactantes para llegar a las paredes que tienen los sitios activos.

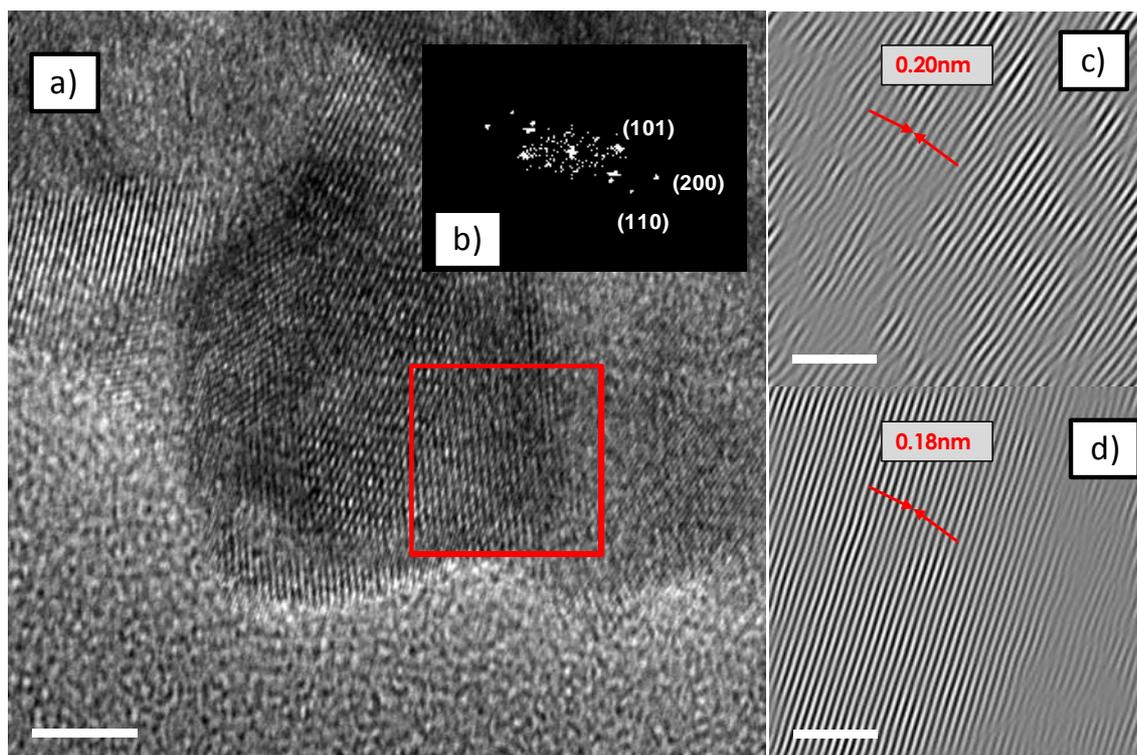


Figura 56. a) Fotomicrografía de alta resolución b) Patrón de difracción c) Plano (110), d) Plano (200) de la muestra de NTiCe

La Figura 56 muestra la fotomicrografía de alta resolución del compuesto NTiCe, además del patrón de difracción del área marcada. La imagen c) muestra los planos y su distancia entre sí del plano (110) del cerio que tiene una distancia de 0.20 nm (número de ficha cristalográfica 03-065-5410). La imagen d) muestra los planos y su distancia entre planos (200) de la anatasa. Al encontrarse en el patrón de difracción el plano (110) del cerio se evidencia la presencia de este en el TiO_2 .

4.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

Mediante esta técnica se analizaron las muestras TiO_2 y NTiCe con el fin de conocer los estados de oxidación de los elementos impurificantes de esta última muestra comparado con el TiO_2 . Se obtuvo un espectro general para cada compuesto en la región de 1000-0 eV en el cual se detectaron los picos característicos de los elementos y posteriormente se obtuvieron espectros de alta resolución de las regiones de los elementos impurificantes en el compuesto NTiCe. Las Figuras 57, 58, 59 y 60 muestran los espectros obtenidos del fotocalizador NTiCe, y la Tabla 7 muestra los valores adquiridos y se comparan con los reportados por Mouler [33] (ver apéndice G).

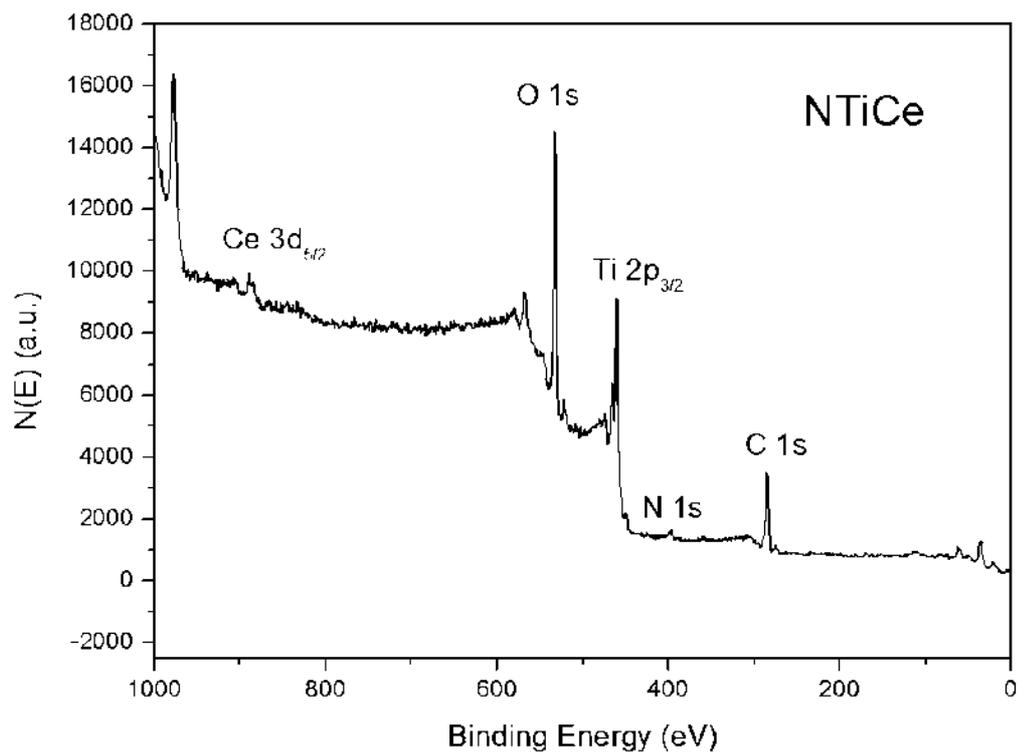


Figura 57. XPS general del compuesto NTiCe.

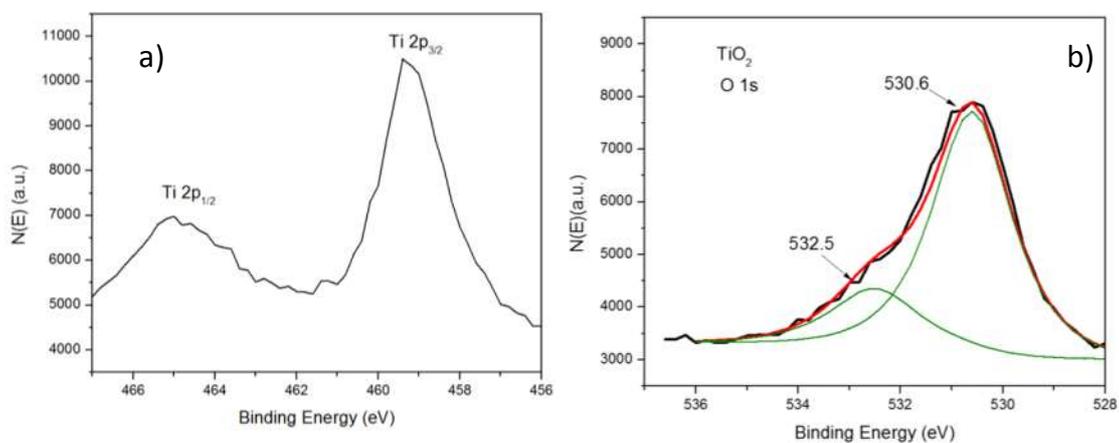


Figura 58. Espectros XPS de alta resolución de la muestra NTiCe, a) titanio, b) oxígeno.

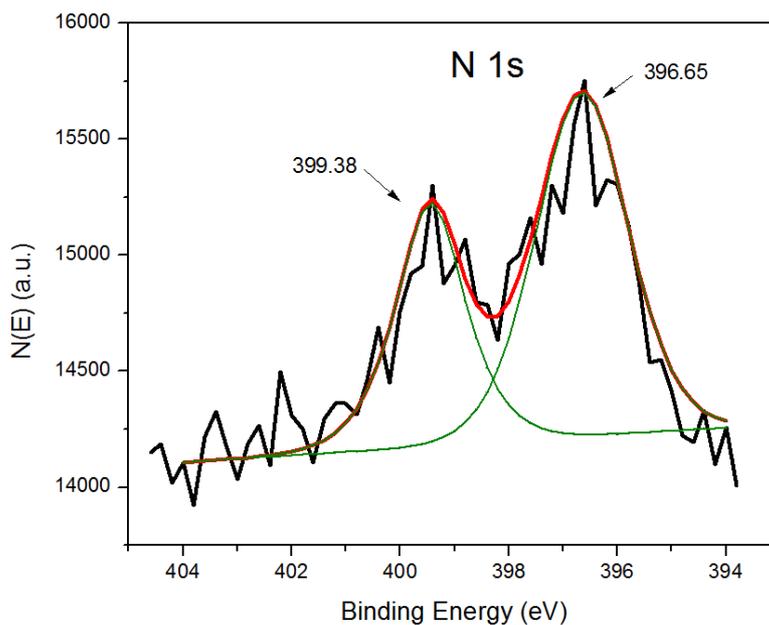


Figura 59. Espectro XPS de alta resolución del nitrógeno en la muestra NTiCe.

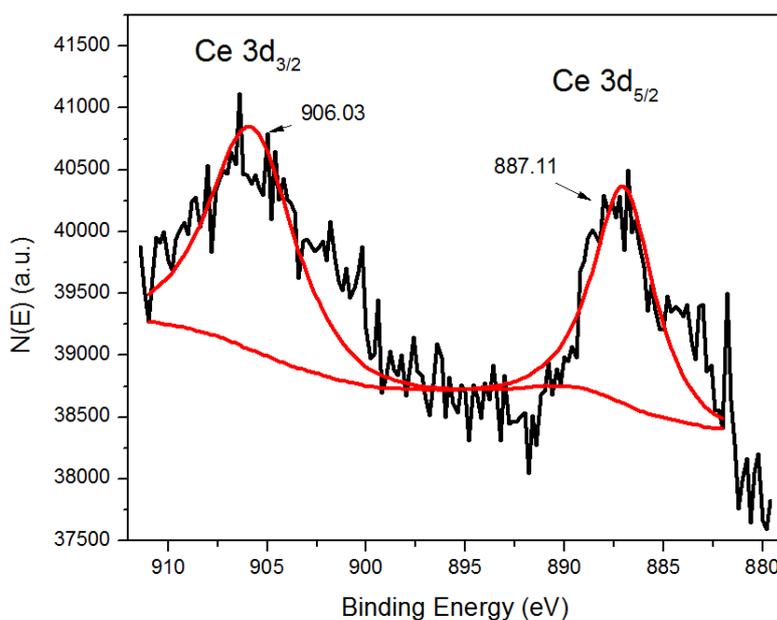


Figura 60. Espectro XPS de alta resolución del cerio en la muestra NTiCe.

Tabla 7. Posición en el espectro XPS de los elementos de NTiCe

NTiCe		
Elemento	Valor obtenido (eV)	Referencia (eV) [33]
Cerio	887.1	883.8
Oxígeno	531.0	531.0
Titanio	459.6	458.8
Nitrógeno	396.6	398.1
Carbono	284.6	284.6

En la Figura 59 se muestra el espectro XPS de alta resolución del nitrógeno en el compuesto NTiCe, se observan dos picos; uno alrededor de 396 eV y otro en 400 eV. Se asigna como β -N al nitrógeno atómico (396 eV) y al molecularmente quimisorbido γ -N₂ (400-402 eV). Basados en reportes, Asahi y col. [29] describen que el pico en 396 eV corresponde a átomos de nitrógeno los cuales forman enlaces Ti-N, es decir la sustitución de nitrógeno por oxígeno en la estructura. La actividad bajo luz visible se correlaciona con la intensidad de esta señal [21]. El pico en los 400 eV corresponde a moléculas de nitrógeno incorporadas en la superficie del TiO₂, y a enlaces de nitrógeno con átomos de O, C o N [21]. Al realizar la deconvolución de la señal del espectro de alta resolución (Figura 59), se observan claramente los dos picos característicos de las señales antes descritas. Se calculó el área bajo cada curva y se obtuvo una relación de 1.77 β -N/ γ -N₂; lo que nos indica que en estos compuestos la presencia del nitrógeno es mayoritariamente por enlaces Ti-N en la estructura de la anatasa y en menor medida por nitrógeno superficialmente adherido.

La Figura 60 muestra el espectro XPS de alta resolución correspondiente al cerio en el compuesto NTiCe, el cual muestra un par de picos. Yu y col. [6] afirman que la señal a los 908 eV indica la presencia de Ce³⁺ y la señal a 885 eV indican Ce⁴⁺, estados de oxidación que favorecen al proceso fotocatalítico debido a la generación de radicales OH[•], como lo describen las reacciones de la Figura 61. Se calcularon las área bajo las curvas realizando la deconvolución de la señal del espectro de alta resolución, obteniendo una relación de 1.81 Ce⁴⁺/Ce³⁺. Con lo anterior podemos afirmar que mediante este método de síntesis de estructuras de NTiCe, se puede obtener compuestos con diferentes estados de oxidación de los elementos impurificantes lo cual modifica de manera favorable las propiedades ópticas y catalíticas del fotocatalizador.

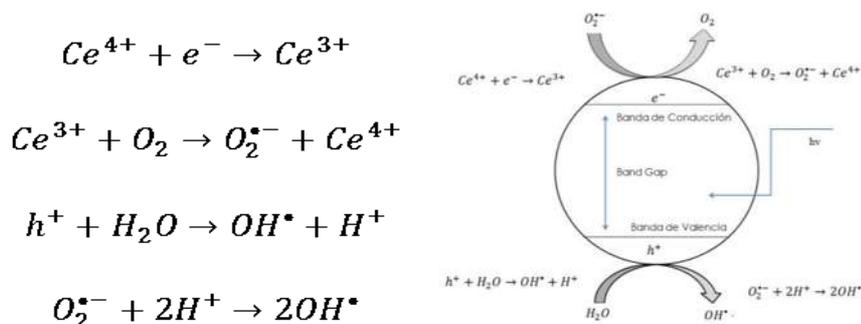


Figura 61. Proceso fotocatalítico en presencia de cerio 3⁺/4⁺.

La Figura 62 muestra los espectros XPS obtenidos del fotocatalizador TiO_2 , a) espectro XPS general, y de alta resolución (Figura 63) de a) titanio y b) oxígeno. La Tabla 8 muestra los valores adquiridos y se comparan con los reportados por Mouler [33].

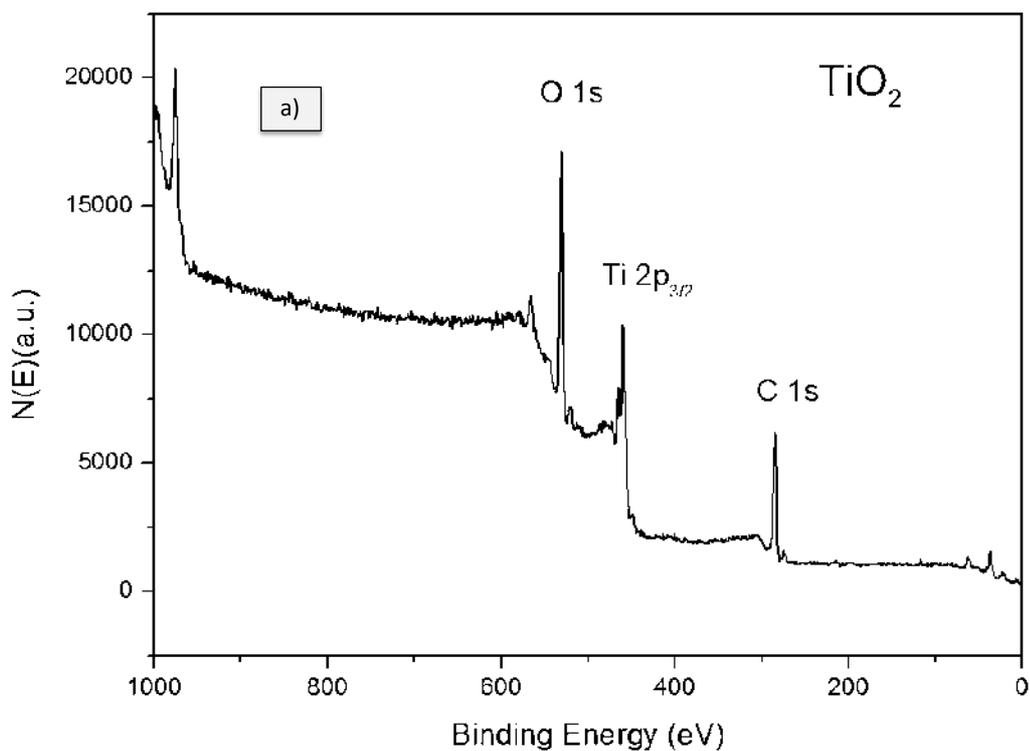


Figura 62. Espectro XPS general del compuesto TiO_2 .

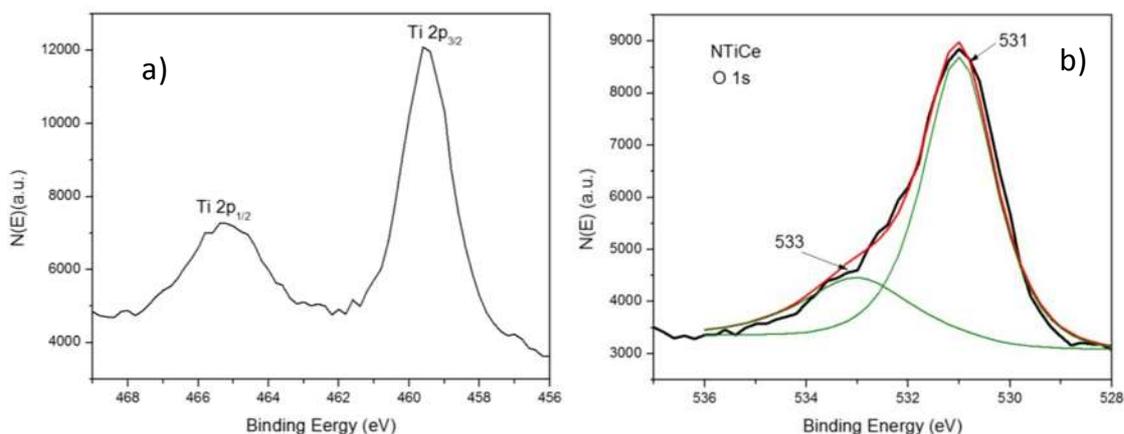


Figura 63. Espectros XPS de alta resolución de a) titanio y b) oxígeno en la muestra TiO_2 .

En los espectros XPS de alta resolución del titanio de ambas muestras (Figura 58 a) y Figura 63 a)) se observa la presencia de $\text{Ti } 2p_{1/2}$ y $\text{Ti } 2p_{3/2}$ en 464.0 y 458.4 eV

respectivamente; lo cual indica que el titanio se encuentra como ion Ti^{4+} [34]. En cuanto a los espectros XPS de alta resolución correspondientes al oxígeno 1s (Figura 58 b) y Figura 63 b)), ambos se analizaron mediante deconvolución de la señal, y se pueden observar dos picos de O 1s, en 530.6 eV y 533.0 eV. Estas señales son atribuidas al oxígeno dentro de la red cristalográfica (O_L) en los enlaces Ti-O y a grupos OH localizados en la superficie (O_{OH}), respectivamente [34].

Tabla 8. Posición en el espectro XPS de los elementos de TiO_2 .

TiO_2		
Elemento	Valor obtenido (eV)	Referencia (eV) [33]
Oxígeno	530.6	531.0
Titanio	459.4	458.8
Carbono	284.6	284.6

Usando los espectros de las muestras se cuantificó el porcentaje de cada elemento en el compuesto mediante la ecuación 4 y factores de sensibilidad ASF. Obtenidos por Mouler [33].

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum \left[\frac{I_i}{S_i} \right]} \quad [\text{ecuación 4}]$$

Donde: C_x = fracción atómica

I = área bajo la curva del pico de cada elemento

S = factor de sensibilidad

Tabla 9. Fracción atómica del compuesto NTiCe.

NTiCe				
Elemento	Área bajo la curva (u.a)	Factor de sensibilidad	Cx	Porcentaje atómico
Cerio	10304.88627	7.399	0.06243	6.24
Oxígeno	10014.6844	0.711	0.63140	63.14
Titanio	10675.0415	1.798	0.26614	26.61
Nitrógeno	425.8100219	0.477	0.04001	4.00

Tabla 10. Fracción atómica del compuesto TiO_2 .

TiO_2				
Elemento	Área bajo la curva (u.a)	Factor de sensibilidad	Cx	Porcentaje atómico
Oxígeno	7455.829933	0.711	0.67779	67.77
Titanio	8962.787231	1.798	0.32220	32.22

En base a la información de las tablas 9 y 10, la estequiometría de los compuestos obtenidos es: $N_{0.040}Ti_{0.94}Ce_{0.062}O_{2.33}$ para NTiCe y $TiO_{2.10}$ para TiO_2 .

La Figura 64 compara los espectros de nitrógeno de las dos muestras, se observa detalladamente la presencia de este en la muestra NTiCe, por lo que podemos afirmar que la síntesis del material en mediante el tratamiento hidrotérmico usando microondas indujo la inclusión exitosa de átomos de nitrógeno en el compuesto NTiCe.

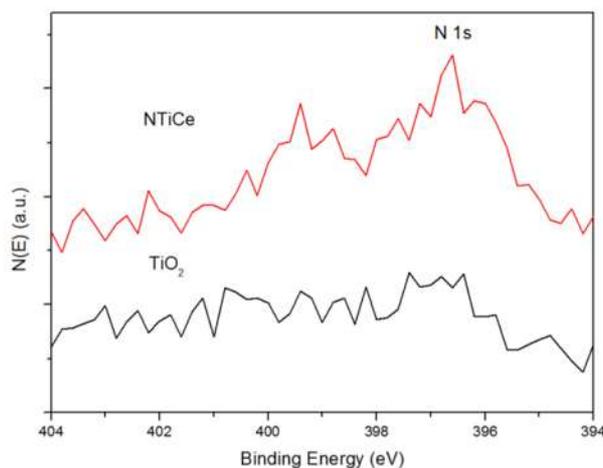


Figura 64. Comparación de nitrógeno en las muestras TiO_2 y NTiCe.

4.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA

La Figura 65 muestra los espectros obtenidos de reflectancia difusa de los compuestos TiO_2 , T98, NTiCe y de la muestra de mezcla física de $0.98TiO_2$ y $0.02CeO_2$ (porcentaje molar).

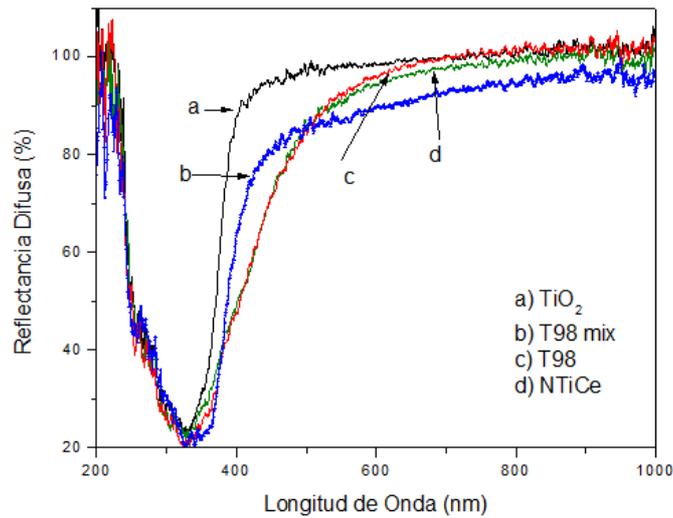


Figura 65. Reflectancia difusa.

Para la obtención del valor del band gap, es necesario hacer un tratamiento a los datos de reflectancia difusa, aplicando la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 5) la cual fue desarrollada para materiales en forma de polvo con alta dispersión de luz.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad [\text{ecuación 5}]$$

Dónde R es la reflectancia.

Posteriormente se grafica F(R) contra longitud de onda para obtener el gráfico de absorbancia para finalmente conocer el valor del band gap, el procedimiento se detalla en el anexo D.

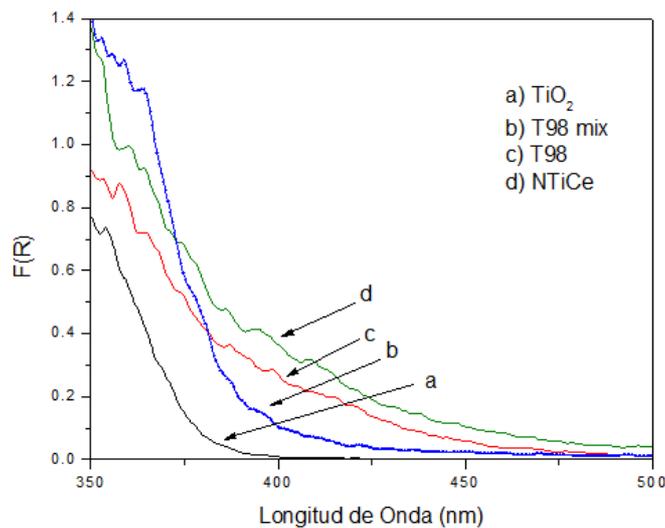


Figura 66. Espectro de absorción UV-Vis usando la ecuación de Kubelka-Munk.

La Figura 66 muestra que en los materiales impurificados se obtuvo absorción de energía correspondiente a la región visible, el compuesto TiO₂ solo tiene absorción en la región UV como la literatura lo señala, sin embargo los compuestos T98 y NTiCe muestran una absorción de energía hasta los 470 nm aproximadamente, esto debido a la presencia de los elementos impurificantes que aportaron estados energéticos dentro del band gap, reduciendo así la energía requerida para que se promuevan con mayor facilidad los electrones hacia un nivel superior de energía. Lo anterior se puede corroborar con los valores obtenidos del band gap, mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores de Brecha de Energía.

Compuesto	Brecha de energía (eV)
TiO ₂	3.26
T98	3.05
NTiCe	3.04
T98 mix	3.19

El valor del band gap que se obtuvo del compuesto TiO₂ sintetizado por sol-gel es muy cercano al citado por varios autores (3.20 eV). Los compuestos que se impurificaron muestran un valor de band gap menor, se redujo en 6.75% en NTiCe y en 6.44% para T98, corroborando que la presencia de estos elementos en el TiO₂ reduce la banda prohibida debido al incremento de portadores de carga. En la mezcla física de óxidos T98 mix, se tiene una reducción mínima de un 2.14% en comparación con el TiO₂. En el apéndice D se muestra un ejemplo del cálculo del valor de la banda prohibida.

4.8 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO

De cada alícuota se realizó un barrido en el espectrofotómetro de absorbancia vs longitud de onda de 200-800 nm, para posteriormente mediante la ecuación obtenida de la curva de calibración (ecuación 6) obtener las concentraciones para lograr las curvas de degradación. La ecuación de la curva de calibración y el factor de correlación se muestran a continuación:

$$y = 0.1058 x + 0.0219 \quad [\text{ecuación 6}]$$

$$r = 0.9977$$

Se observa las gráficas obtenidas de la degradación del colorante con compuestos sintetizados y excitados con radiación UV (Figura 67) y luz visible (Figura 66). Los polvos impurificados muestran una buena degradación del colorante azul de metileno, al finalizar los noventa minutos de reacción, con el compuesto NTiCe se degradó el 91.4% del colorante bajo energía UV, este rendimiento es mayor si lo comparamos con el del TiO_2 . La prueba de fotólisis con energía UV obtuvo una mayor eliminación del colorante comparado con el compuesto T98 mix, esto se atribuye a que esta mezcla de óxidos no es buen fotocatalizador y que el óxido de cerio en el TiO_2 inhibe el proceso fotocatalítico. El compuesto TiO_2 obtuvo una mayor degradación que los compuestos T98 y T95, sin embargo debemos recordar que esto puede ser posible ya que la energía UV que se aplica es suficiente para generar el par hueco-electrón en este compuesto. Con irradiación de luz visible, se logró una eliminación del 38.7% del color después de 150 minutos. Comparado con los compuestos sin impurificar, este porcentaje de remoción es mayor lo que comprueba que se logró la fotoactividad bajo este tipo de energía, corroborándose la reducción de la brecha prohibida.

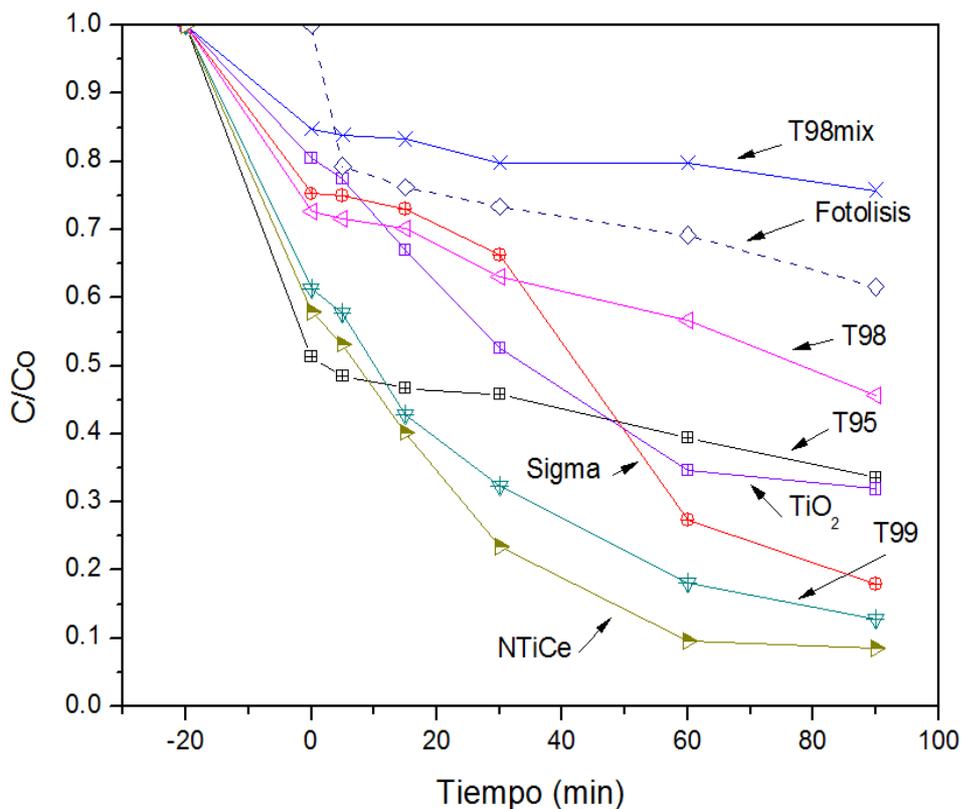


Figura 67. Degradación de azul de metileno bajo energía UV.

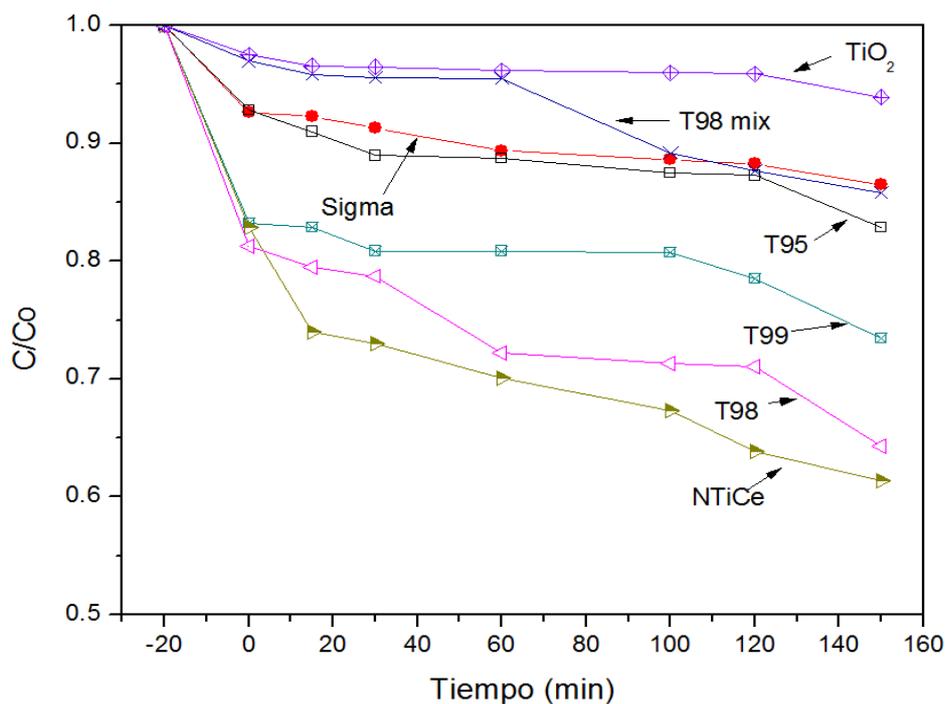


Figura 68. Degradación de azul de metileno bajo luz visible.

En el apéndice F se encuentran los espectros UV-Vis de los que se tomaron los datos para la obtención de las gráficas con las curvas de degradación.

Tabla 12. Porcentaje de remoción del azul de metileno.

COMPUESTO	% REMOCIÓN	
	UV	VISIBLE
TiO ₂	68.6	6.1
T99	87.3	26.6
T98	54.4	35.7
T95	66.4	17.1
T98 mix	24.3	14.2
NTiCe	91.4	38.7
Sigma	81.9	13.5

4.8.1 Cinética de Degradación

La degradación del azul de metileno decrece gradualmente como función del tiempo de irradiación. Se obtuvo la cinética de degradación de la actividad fotocatalítica

de los compuestos aplicando la ecuación de primer orden, integrando y sustituyendo para los límites respectivos.

$$-\frac{dC_0}{dt} = kC$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad [\text{ecuación 7}]$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial del colorante, k es la constante de reacción y C la concentración del azul de metileno después de cierto tiempo (t) de irradiación. Los datos experimentales obtenidos son ajustados a la ecuación logarítmica de concentración vs tiempo que exhibe un comportamiento lineal (Figura 69 y Figura 70); aplicando la ecuación 7 se obtuvo el valor de k y el tiempo de vida media de cada tipo de catalizador mediante la ecuación 8. Se muestran los resultados en la Tabla 13.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad [\text{ecuación 8}]$$

Tabla 13. Constante de reacción y tiempo de vida media para Azul de Metileno.

Compuesto	AZUL DE METILENO					
	UV			Luz Visible		
	K (min) ⁻¹	R	t _{1/2} (min)	K (min) ⁻¹	R	t _{1/2} (min)
TiO₂	0.0112	0.975	61.9	0.0003	0.876	2310.5
Sigma	0.0185	0.972	37.5	0.0004	0.985	1732.8
T99	0.018	0.993	38.5	0.0008	0.891	866.4
T98	0.0051	0.990	135.9	0.0012	0.962	577.6
T95	0.0044	0.991	157.5	0.0005	0.934	1386.3
T98 mix	0.0012	0.961	577.6	0.0009	0.968	770.2
NTiCe	0.0232	0.970	29.9	0.0014	0.956	495.1

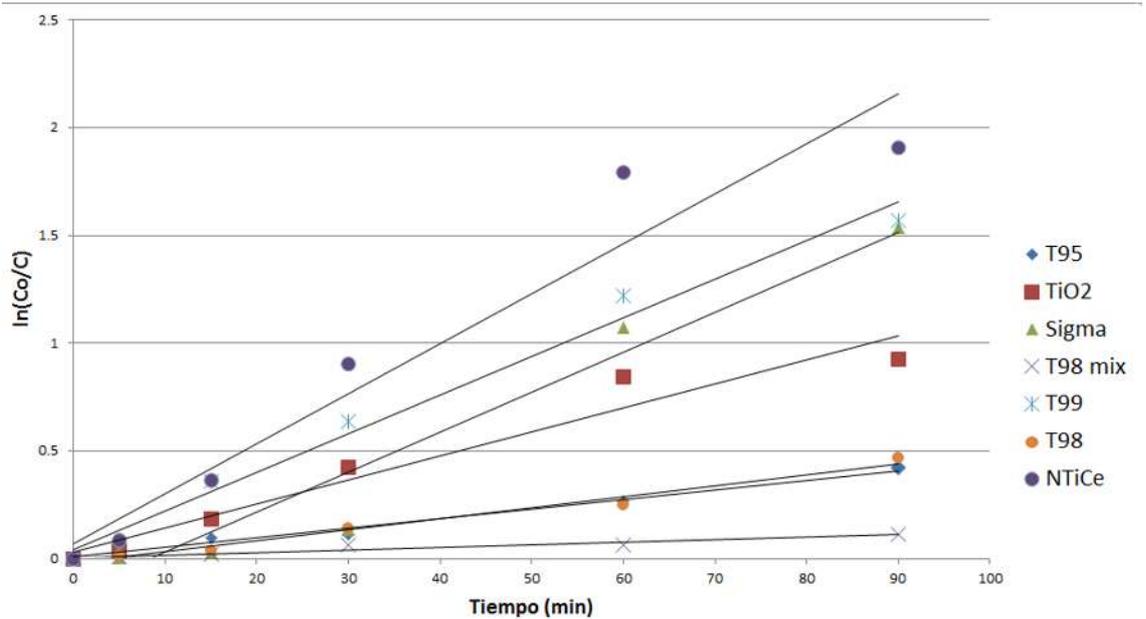


Figura 69. Gráfica de cinética de degradación bajo energía UV.

Se obtuvieron valores de correlación cercanos a la unidad en ambos procesos, tanto con energía UV como con luz visible. Se observa en la Figura 69 y en la Figura 70 que el catalizador NTiCe muestra una mayor velocidad de degradación y un tiempo de vida media menor comparado con los demás compuestos, ya que al término de los 90 minutos degradó el 91.4% del azul de metileno con energía UV. El compuesto T99 tuvo un buen desempeño como fotocatalizador, ya que obtuvo una eficiencia del 87.3%, lo que indica que con poca cantidad de cerio disuelto en el TiO_2 se pueden modificar favorablemente las propiedades del compuesto. La mezcla física de óxidos (T98 mix) no obtuvo mejoras en el proceso de degradación, concluyendo que el CeO_2 mezclado con el TiO_2 no favorece los procesos de óxido-reducción y que la cerianita interfiere de manera desfavorable en estos procesos.

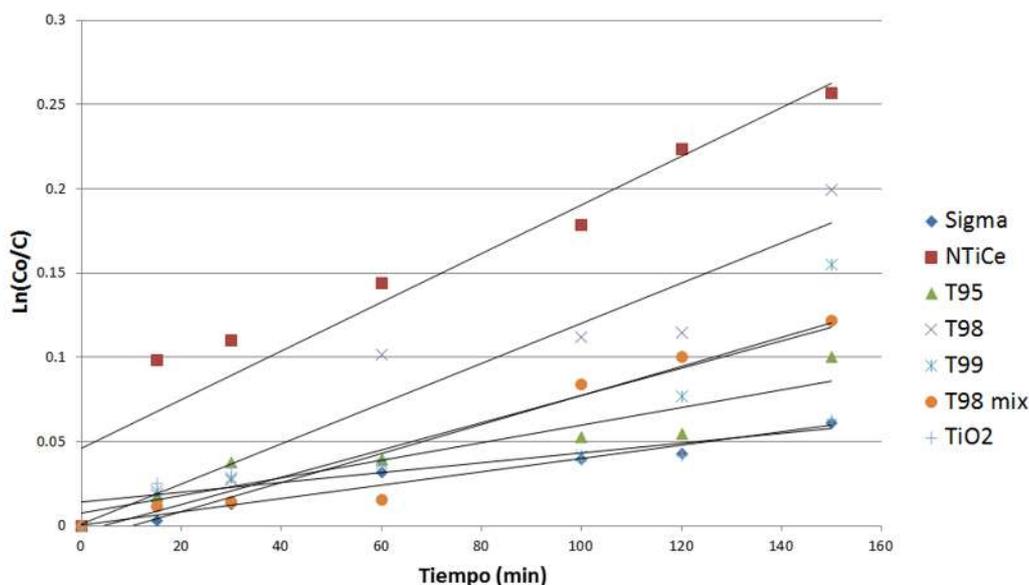


Figura 70. Gráfica de cinética de degradación bajo luz visible.

En cuanto a la degradación del colorante mediante luz visible representado en la Figura 66 y su gráfica de cinética de degradación en la Figura 70, se aprecia que tanto el rendimiento en el tiempo de degradación y el valor en la constante de degradación disminuyeron comparado con el proceso con energía UV. Los fotones de energía de la lámpara de luz visible que se usó no fueron los suficientes para el provocar la generación del par hueco-electrón en el TiO_2 , sin embargo sí fue posible en los compuestos impurificados, debido a la reducción de su banda de energía. Si comparamos el rendimiento de los compuestos impurificados con el del TiO_2 , podemos apreciar que sí hubo una respuesta favorable en la degradación del azul de metileno. El catalizador que mejor desempeño tuvo durante los 150 minutos fue el NTiCe degradando el 38.7% del colorante.

4.9 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LA LIGNINA

Se determinó la DQO de la solución de lignina inicial y de la final del proceso fotocatalítico con el fin de conocer el porcentaje de oxidación durante el evento. Los valores en porciento de remoción se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Remoción de la lignina.

COMPUESTO	% REMOCIÓN	
	UV	LUZ VISIBLE
TiO ₂	99.3	77.5
T99	98.7	72.5
T98	98.8	67.2
T95	~ 100	79.8
T98 mix	99.1	77.0
NTiCe	98.6	98.2
Sigma	77.0	74.2

La Figura 71 muestra los porcentajes de remoción de lignina con todos los catalizadores y los dos tipos de energía que se suministró.

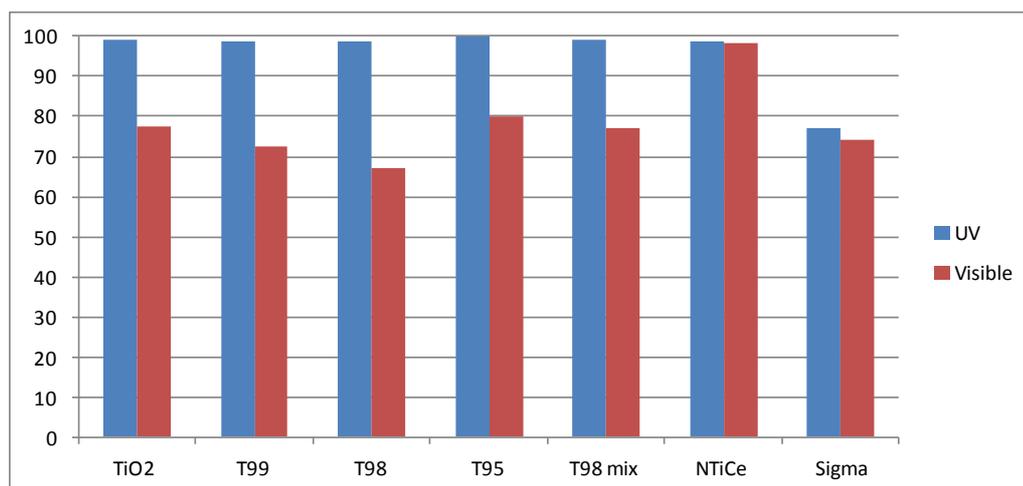


Figura 71. Porcentaje de remoción (DQO) de la lignina.

Se midió la DQO de la solución de lignina con el compuesto NTiCe que se irradió con energía UV durante el proceso de degradación, para observar el cambio en esta. Se midió la DQO de la solución inicial, después de 20 minutos de agitación sin radiación y después de 30, 60 y 90 minutos del proceso fotocatalítico. La Figura 72 muestra la gráfica resultante.

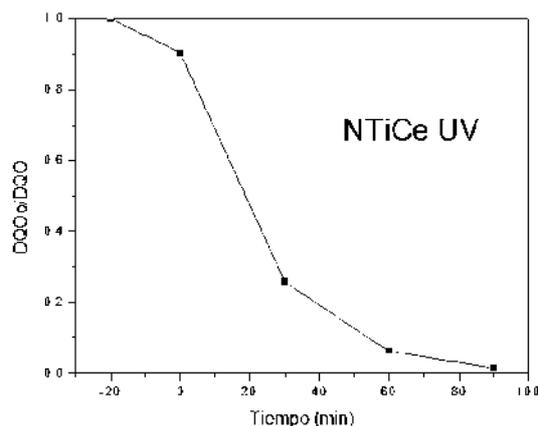


Figura 72. Degradación de lignina con energía UV usando el catalizador NTiCe.

Se observa que la DQO decrece su valor conforme al tiempo hasta eliminar el 98.6% de lignina. Se obtuvieron porcentajes altos de remoción de lignina, principalmente con radiación UV. Las soluciones sólidas de $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ son sistemas capaces de romper enlaces de moléculas grandes como la lignina. López-Mercado y col. [46] reportaron una degradación de la lignina del 41.1% con nanotubos de CeO_2/TiO_2 después 80 minutos de irradiación de energía UV. Cedeño y col. [13] obtuvieron una remoción del 26% de este mismo compuesto con TiO_2 impurificado con nitrógeno con luz UV en 60 min y del 58% con luz visible en 8 h con el compuesto $N-Bi_2MoO_6$. Comparado con estos trabajos, los fotocatalizadores $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ presentaron una mejor eliminación de la lignina.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron compuestos de $Ti_{x-1}Ce_xO_2$ logrando incorporar de cerio en el TiO_2 obteniendo soluciones homogéneas sólidas. Se varió en 3 diferentes porcentajes de cerio: 1%, 2% y 5% molar; mediante difracción de rayos-X se conoció el límite de solubilidad de cerio en el TiO_2 , estableciéndose un valor inferior al 5 por ciento molar. En todos los compuestos se obtuvo la fase anatasa y en el catalizador NTiCe se logró un menor tamaño de cristal comparado con los demás compuestos debido a que el cerio inhibe el crecimiento cristalino.

La morfología en todos los compuestos se observa de partículas esféricas de tamaño promedio menor a 500 nm, de distribución homogénea y porosa.

Es posible obtener compuestos nanoestructurados de TiO_2 impurificado con cerio y nitrógeno ($N_yTi_{0.98}Ce_{0.02}O_{2-y}$) mediante el tratamiento hidrotérmico asistido por microondas; con lo cual se reduce el tiempo en el proceso de síntesis y se controlan de manera más eficiente las condiciones de presión y temperatura.

Se degradó el 91.4% del colorante azul de metileno en 90 minutos con el compuesto NTiCe con irradiación de energía UV y el 38.7% en 150 min con luz visible con este mismo catalizador. Mediante el análisis por DQO se comprobó que se logró la remoción de ~100% de la lignina irradiando con luz UV con el compuesto T95 y del 98.2% con luz visible utilizando el compuesto NTiCe.

La impurificación con nitrógeno y cerio quedó demostrada mediante espectroscopia de IR y se corroboró con los espectros de XPS; con lo anterior se comprueba que se obtuvo un material con mejores propiedades fotocatalíticas ya que se incrementaron los portadores de carga reduciendo el ancho de banda prohibida, se logró que el material absorbiera en la región de luz visible y por lo tanto se hizo uso de este tipo de energía en la activación fotocatalítica de los compuestos.

Los resultados del análisis del compuesto NTiCe por XPS indican que la impurificación con nitrógeno fue principalmente por desplazamiento de oxígeno y en menor medida por adsorción en los intersticios de la estructura anatasa. Se eliminó la posibilidad de adjudicar la presencia del nitrógeno al contenido en el ambiente, ya que la técnica de XPS se hace a alto vacío y adicionalmente previo al análisis se realizó

erosión con iones argón de varias capas atómicas de la superficie del material por lo que el resultado de la caracterización es únicamente de la muestra.

Mediante MET se logró ubicar el plano (110) del cerio en la muestra NTiCe y se midieron el tamaño de partícula de las muestras TiO₂ y NTiCe, siendo el de este último 42% menor al compuesto TiO₂, esto se atribuye a la presencia del cerio y del surfactante; ya que el cerio inhibe el crecimiento del cristal y por lo tanto de la partícula.

Se obtuvieron compuestos mesoporosos por sol-gel y tratamiento por microondas. La presencia del surfactante promovió el incremento en el área superficial.

Los resultados de la actividad fotocatalítica revelan que la adición de impurezas de cerio y nitrógeno modifican la brecha de energía y permiten incrementar la población de electrones hacia la banda de conducción haciendo más eficientes los procesos de óxido-reducción. Al relacionar los valores de área superficial con los de actividad fotocatalítica tenemos que el área superficial incrementa en las muestras impurificadas por lo que se puede afirmar que la presencia de cerio beneficia el incremento en el área. De manera paralela, los mejores valores de degradación se obtuvieron en aquellos compuestos con impurezas y mejor área, por lo que podemos afirmar que esto se debe a la sinergia entre estos parámetros.

REFERENCIAS

- [1] Estadísticas del Agua en México, edición 2011. Comisión Nacional del Agua.
- [2] García, M. 2010 "Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mesoporosos de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ " *Tesis de Doctorado en Metalurgia y Ciencias de los Materiales*. UMSNH. México.
- [3] Pey-Clemente J. 2008 'Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) para Tratamiento y Reutilización de Efluentes Textiles' *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Valencia, España 198 pp.
- [4] Kirk, R; Othmer, D. Enciclopedia de tecnología Química. Tomo X. Unión tipográfica editorial hispano-americana. México, (1962).
- [5] Xie, J; Jiang, D; Li, Di. 2012 "Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO_2 microspheres with visible light photocatalytic activity" *Colloids and Surfaces A*. 372, 107-114.
- [6] Yu, T; Tan, X; Zhao, L. 2010 "Characterization, activity and kinetics of a visible light driven photocatalyst: Cerium and nitrogen co-doped TiO_2 nanoparticles" *Chemical Engineering Journal* 157, 86-92.
- [7] Cheng, C; Ying, M; Gour, F. 2004. "Decolorizing of lignin wastewater using photochemical UV/ TiO_2 process" *Chemosphere* 56, 1011- 1017.
- [8] Portjanskaja, E; Stepanova, K; Klauson, D. 2009 "The influence of titanium dioxide modifications on photocatalytic oxidation of lignin and humic acids" *Catalysis Today* 144, 26-30.
- [9] Adán, D. 2008 "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar" Instituto de Catálisis y Petroquímica, *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid
- [10] Sirisaksoontorn, W. 2009 "Preparation of N-doped TiO_2 to use as catalysts in photodegradation reaction of PAHs and Phenol" *Tesis de Maestría*. Kasetsart University.
- [11] Hernández, J; García, L. 2008 "Síntesis y caracterización de nanopartículas de N- TiO_2 -Anatasa" *Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales*. 21(4), 1-5.
- [12] Domenech, X; Jardim, W 2001 "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes" *Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo*.
- [13] Cedeño, V. 2011 "Estudio de degradación de lignina asistida por fotosemiconductores TiO_2 , CeO_2 , BiMoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible" *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental*. UMSNH. México

-
- [14] Soto, T. 2011 “Síntesis de partículas de dióxido de titanio por el método de sol-gel secado por pulverización y su aplicación en foto-oxidación” *Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química*. UMSNH. México.
- [15] Barajas-Ledesma, E; García-Benjume, M L; Espitia-Cabrera, I; Bravo-Patiño, A; Contreras-García, M.E. 2009 “Biocide Activity of TiO₂Nanostructured Films” *Journal of Nano Research*. Vol 9, 17-24.
- [16] Stamate, M; Lazar, G. 2007 “Application of Titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials” *Romanian technical sciences academy*. 13, 280-185.
- [17] Contreras, R; García, R. 2009 “Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador” *Revista latinoamericana de recursos naturales*. 5 (2), 92-97
- [18] Yu, H; Zheng, X. 2007 “Preparation of Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light” *Chinese journal of chemical engineering*. 15, 802-807.
- [19] Rezaee, A; Pourtaghi, G. 2008 “Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on activated carbon” *Iran journal of environmental health science and engineering*. 4, 305-310.
- [20] Ao, C; Lee, S. 2004 “Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in air cleaner” *Chemical engineering science*. 60, 103-109.
- [21] Nosaka, Y; Matsishita, M. 2004 “Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds” *Science and technology of advanced materials*. 6, 143-148
- [22] Fontal, B. 2005 'El espectro electromagnético y sus aplicaciones' Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- [23] Subrahmanyam, C. 2003 “Synthesis, characterization and catalytic properties of selected mesoporous solids” *Tesis Doctoral*. Indian Institute of technology Madras. India.
- [24] Pardo, J. 2007 “Incorporación de Titanio y Molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas” *Tesis Doctoral*. Universidad Rey Juan Carlos. España.
- [25] Carreón, G. 2010 “Titania Mesoestructurada: Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica” *Tesis de Maestría*, Facultad de Ingeniería Química UMSNH México 200 pp.
- [26] Burda, C; Qiu, X. 2007 “Chemically Synthesized Nitrogen-Doped Metal Oxide Nanoparticles”. *Chemical Physics* 339, 1-10.
- [27] Byrappa, K; Adschiri, T. 2007 “Hydrothermal technology for nanotechnology” *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 53, 117-166.
-

-
- [28] Kappe, O. 2004 'Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis' *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 43, Issue 46. 6250-6284.
- [29] Asahi, R; Morikawa, T. 2001 "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides" *Science*. 293, 269-27.
- [30] Sun, X; Liu, H. 2010. "Preparation and Characterization of Ce/N-Codoped TiO₂ particles for production of H₂ by photocatalytic splitting water under visible light". *Catalysis Letters*. 135, 219-225.
- [31] Zhang, X; Luo, L. 2006 "Preparation and application of Ce-Doped mesoporous TiO₂ oxide" *React Kinet Catal Letters*. 87, 43-50.
- [32] A. Weibel, F. Boule'h. 2005 "The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders" *Chem. Mater.* 17, 2378-2385.
- [33] Mouler, J; Stickle, W. 1992. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy" Perkin-Elmer. ISBN 0-9627026-2-5
- [34] Trejo, R; Alvarado, J; Quintana, P. 2012 "N-doped TiO₂ P25/Cu powder obtained using nitrogen (N₂) gas plasma" *Catalysis Today*.
- [35] Castañeda, J. "Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel" Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara.
- [36] "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea" Química Física Avanzada. Departamento de Química Física. Universitat de València.
- [37] Liu, G; Wang, X. 2009 "Drastically enhanced photocatalytic activity in nitrogen doped mesoporous TiO₂ with abundant surface states" *Journal of colloid and interface science*. 334, 171-175.
- [38] Wu, X; Qi-Zhong J; Zi-Feng, M; Min, F; Wen-Feng, S. 2005 "Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation". *Solid State Communications* 136, 513-517
- [39] Sreethawong, T; Laehsatee; S; Chavadej, S. 2008 "Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation" *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 5947-5957.
- [40] Aman, N; Satapathy, P; Mishra, T; Mahato, M. 2012 "Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous cerium doped TiO₂ as visible light sensitive photocatalyst" *Material Research Bulletin* 47, 179-183.
- [41] NMX – AA – 030 – SCFI – 2001. Análisis de agua – Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
-

- [42] López-Galán, J. 2006 “Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (DQO)” *Ingeniería y Competitividad* Vol 8, No 2 46-54
- [43] Jin-Chung, Sze-Mun. 2011 “Degrading Endocrine Disrupting Chemical from Wastewater by TiO₂ photocatalysis: a Review” *International Journal o Photoenergy*. Vol 2012 Article ID 185159.
- [44] Ruslimie, K; Razali, H. 2011 “Catalytic Study on TiO₂ photocatalyst Synthesised Via Microemulsion Method on Atrazine” *Sains Malaysiana* 40 (8): 897-902.
- [45] Choudhury, B; Borah, B. 2012 “Extending Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles to Visible Region of Illumination by Doping of Cerium” *Photochemistry and Photobiology*, 88: 257-264.
- [46] López-Mercado, G; Rangel, R; Martínez, G. 2012 “Estudios fotocatalíticos de nanotubos soportados en óxido de titanio: Fotodegradación de la molécula de lignina por catalizadores nanoestructurados” *Editorial académica española*. ISBN 978-3-659-03581-4.

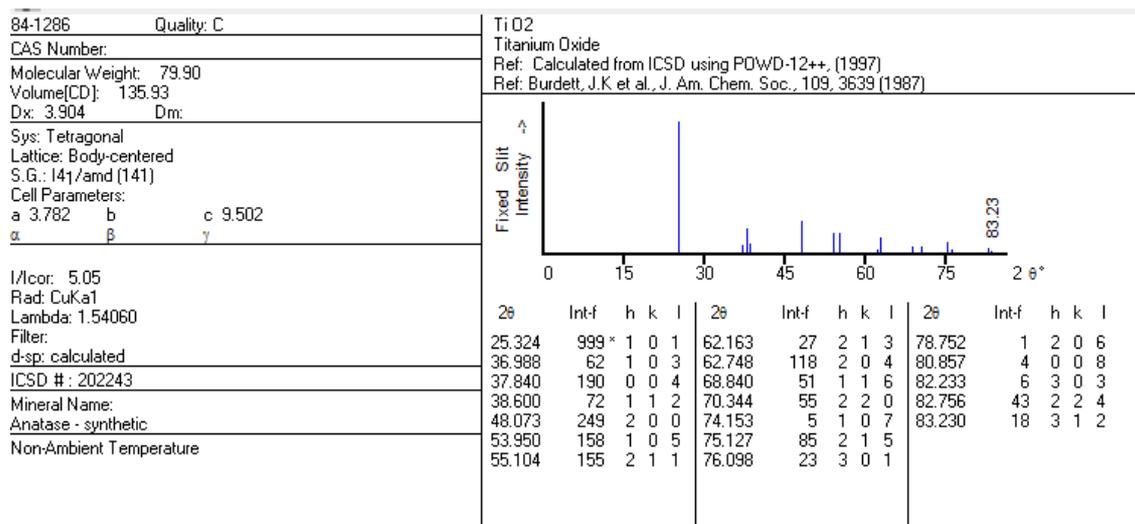
APÉNDICES

APÉNDICE A

Fichas cristalográficas.

Pattern : 01-070-6826		Radiation = 1.540600		Quality : Alternate		
TiO ₂		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Titanium Oxide Anatase, syn		3.50141	999	1	0	1
		2.41451	62	1	0	3
		2.35750	178	0	0	4
		2.32104	68	1	1	2
		1.88550	217	2	0	0
		1.68680	126	1	0	5
		1.66010	128	2	1	1
		1.48607	23	2	1	3
		1.47248	91	2	0	4
		1.35398	35	1	1	6
		1.33325	39	2	2	0
		1.26862	4	1	0	7
		1.25715	56	2	1	5
		1.24598	16	3	0	1
		1.17875	3	0	0	8
		1.16714	4	3	0	3
		1.16052	27	2	2	4
		1.15609	13	3	1	2
Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I41/amd (141) <i>a</i> = 3.77100 <i>c</i> = 9.43000 Z = 4		Mol. weight = 79.90 Volume [CD] = 134.10 Dx = 3.958 Mlocr = 4.76				
ANK: AX2. ICSD Collection Code: 92363. Note: Rietveld profile refinement applied. Temperature Factor: ITF. Wyckoff Sequence: e b (H1/AMDZ). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Weirich, T.E., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H., Fuess, H., Ultramicroscopy, volume 81, page 263 (2000)						
Radiation : Cu Kα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F18=1000(0.0000,20)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Pattern : 03-065-5410		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed		
Ce		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Cerium		2.50023	999	1	0	1
		2.42000	225	0	0	2
		2.06475	262	1	1	0
		1.57073	183	1	1	2
		1.46000	68	2	0	0
		1.41213	118	1	0	3
		1.26078	146	2	1	1
		1.25011	71	2	0	2
		1.21000	15	0	0	4
		1.04395	34	1	1	4
		1.03238	16	2	2	0
		1.01503	62	2	1	3
		0.95423	25	3	0	1
		0.94958	25	2	2	2
		0.93164	24	2	0	4
		0.92339	23	3	1	0
		0.91883	23	1	0	5
		0.86272	41	3	1	2
		0.83341	19	3	0	3
		0.80667	5	0	0	6
		0.79876	37	3	2	1
Lattice : Body-centered tetragonal		Mol. weight = 140.12				
S.G. : I4/mmm (139)		Volume [CDJ] = 41.27				
a = 2.92000		Dx = 11.276				
c = 4.84000		I/loop = 18.15				
Z = 2						
<p>NIST MSA collection code: L 16281 43698 0. Polymorphism/Phase Transition: tetragonal. Sample Preparation: Not mentioned. Pressure of Datacollection: 17.5 GPa. Calculated Pattern Original Remarks: high-pressure phase stable above 12.1 GPa. structure refined at 17.5 GPa. Temperature Factor: TFW as not given, B set to 1.000 for calc. Minor Warning: Magnitude of e.s.d. on cell dimension is >1000 ppm. No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Non ambient pressure.</p>						
<p>Calculated from NIST using POWD-12++ Endo, S., Sasaki, H., Mitsui, T., J. Phys. Soc. Jpn., volume 42, page 882 (1977)</p>						
Radiation : CuKα1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F21=1000(0.0000,21)						



APÉNDICE B

Cálculo de tamaño de cristal con ecuación de Scherrer:

El tamaño de cristal se estimó del valor de la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico de mayor intensidad correspondiente al plano (101) de la anatasa, a partir de la ecuación de Scherrer.

Ejemplo para el TiO₂:

Se obtuvo un ancho a la mitad del pico de 0.617135

El ángulo en el difractograma del pico principal de anatasa es 25.324°

Longitud de onda de rayos-X para Cu = 0.154 nm

Por lo tanto la ecuación queda:

$$L = \frac{0.94 \lambda}{B(2\theta)\cos\theta} = \frac{0.94 (0.154 \text{ nm})}{0.617135 \frac{\pi}{180} * \cos\left(\frac{25.324}{2}\right)} = 13.11 \text{ nm}$$

APÉNDICE C

Cálculos estequiométricos para los compuestos $Ti_{1-x}Ce_xO_2$

Se hace uso de la siguiente ecuación:

$$W_{precursor} = \frac{F * PM_{precursor} * R}{P}$$

Dónde: P = *pureza del reactivo precursor*

R = *Fracción mol del reactivo impurificante*

F = *gramos a obtener del compuesto / PM del compuesto a obtener*

Ejemplo para $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$:

PM $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ = 81.74 g/gmol

PM acetato de cerio = 344.27 g/gmol

PM butóxido de titanio = 340.36 g/gmol

$$F = \frac{1 \text{ g a obtener}}{81.74 \text{ g/gmol}} = 0.0122$$

$$W_{\text{acetato de cerio}} = \frac{0.0122 * 344.27 \text{ g/gmol} * 0.02}{0.999} = 0.084 \text{ g}$$

$$W_{\text{butóxido de titanio}} = \frac{0.0122 * 340.36 \text{ g/gmol} * 0.98}{0.97} = 4.2 \text{ g}$$

APÉNDICE D

Cálculo del Band Gap.

Para la obtención del band gap, es necesario hacer un tratamiento a los datos de reflectancia difusa, aplicando la ecuación de Kubelka-Munk.

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

Dónde R es la reflectancia.

Posteriormente se grafica F(R) contra longitud de onda para obtener el gráfico de absorbancia, se traza una línea en la pendiente de la curva y mediante la ecuación de la línea recta obtenemos la longitud de onda:

$$\lambda = x = -\frac{a}{b}$$

Dónde λ = longitud de onda (nm), a = pendiente, b = ordenada al origen.

Finalmente con la ecuación siguiente se obtiene el valor del band gap:

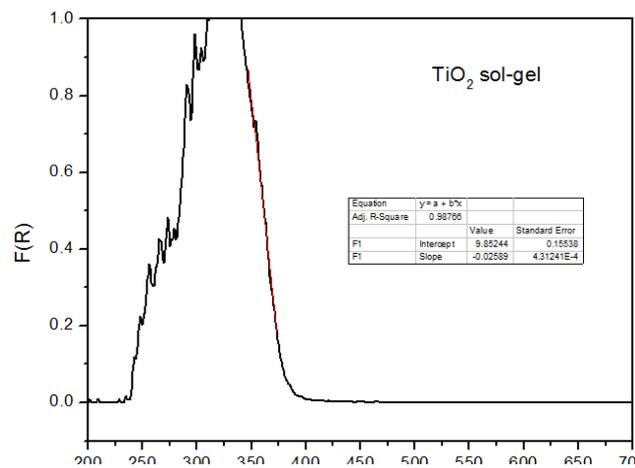
$$E_v = \frac{1239}{\lambda}$$

Dónde E_v = energía de band gap (eV)

Ejemplo para el TiO_2 :

$$\lambda = x = -\frac{a}{b} = -\frac{9.85244}{0.02589} = 380.55 \text{ nm}$$

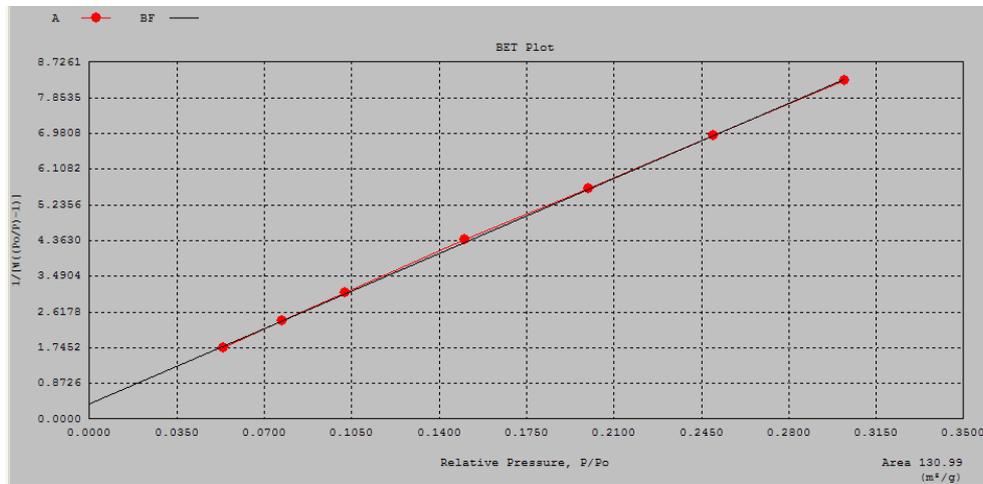
$$E_v = \frac{1239}{\lambda} = \frac{1239}{380.55} = 3.25 \text{ eV}$$



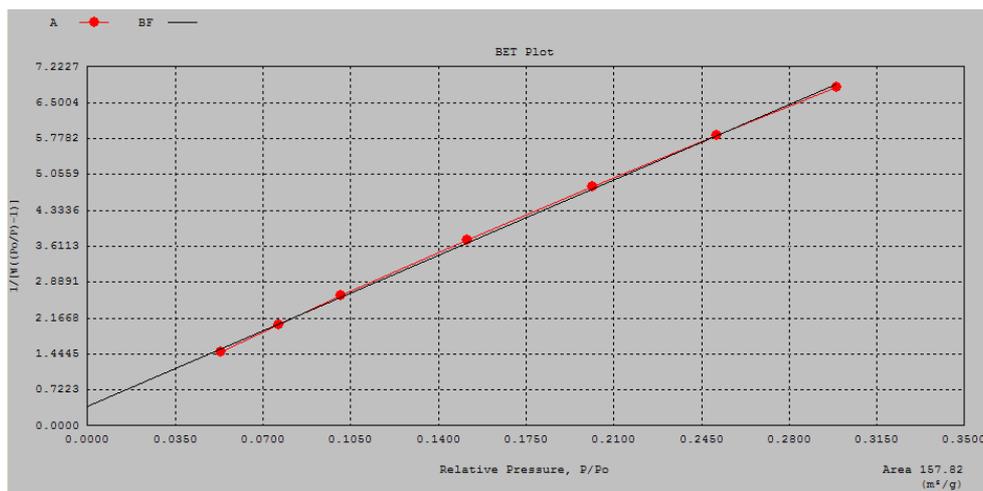
APÉNDICE E

GRÁFICAS DE ÁREA (BET)

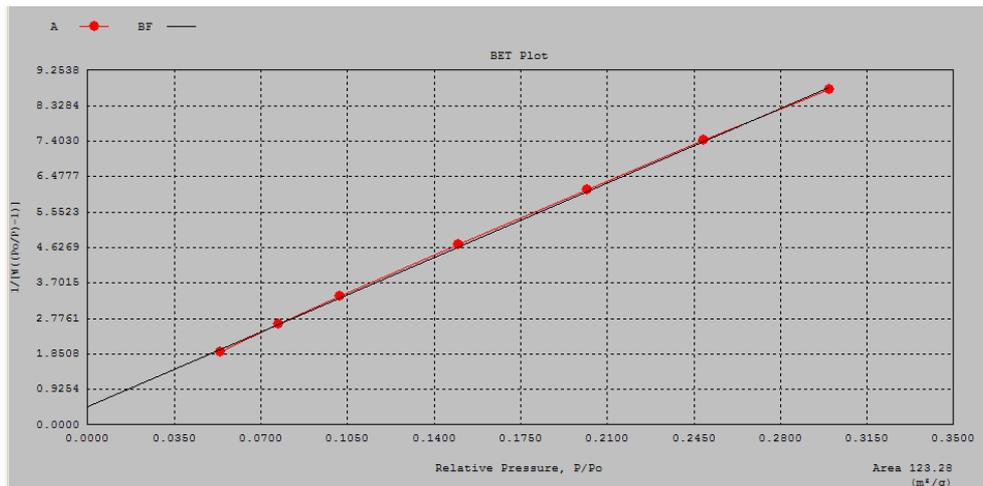
TiO₂



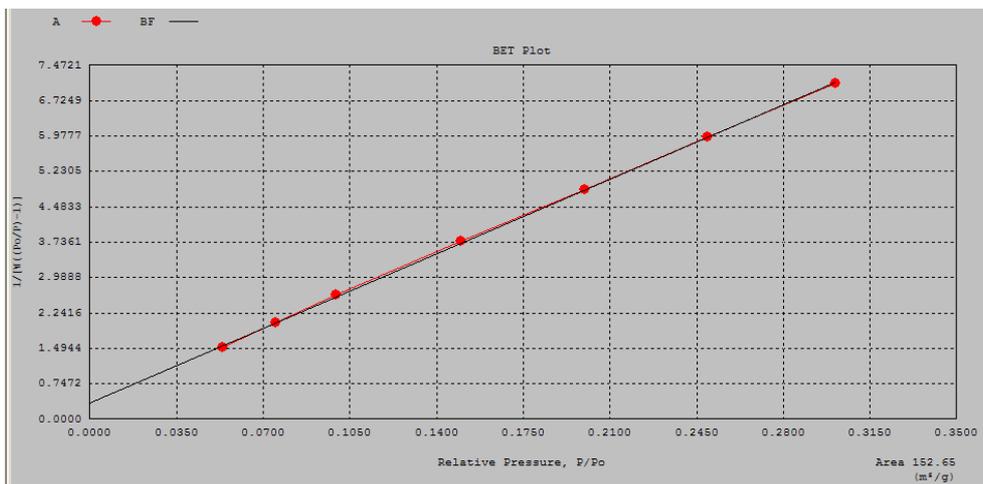
T95



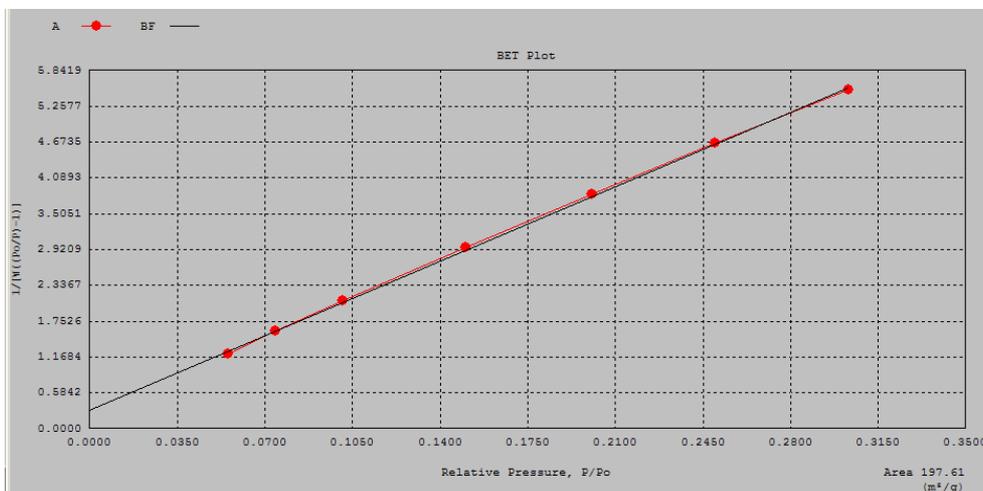
T99



T98



NTiCe

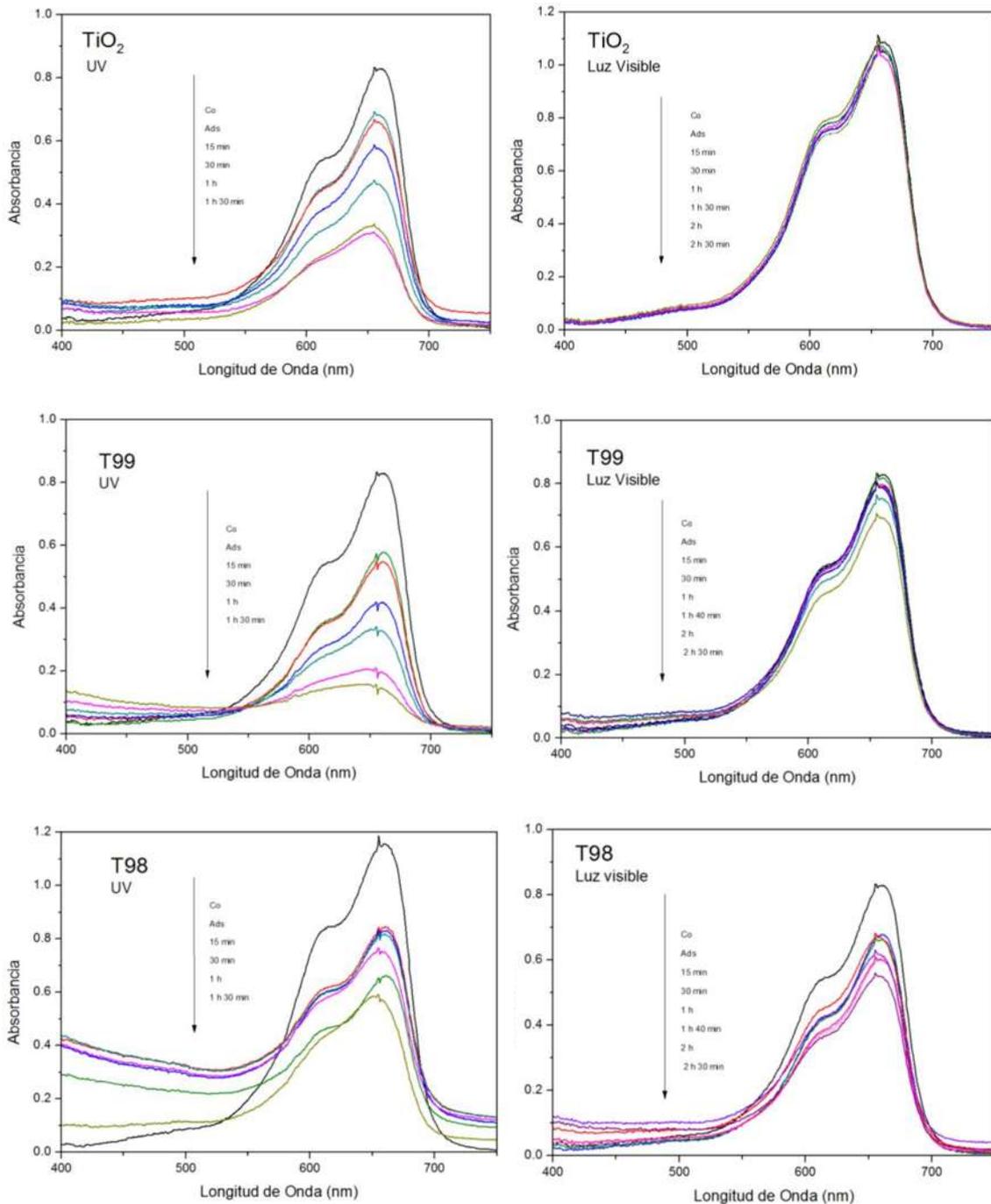


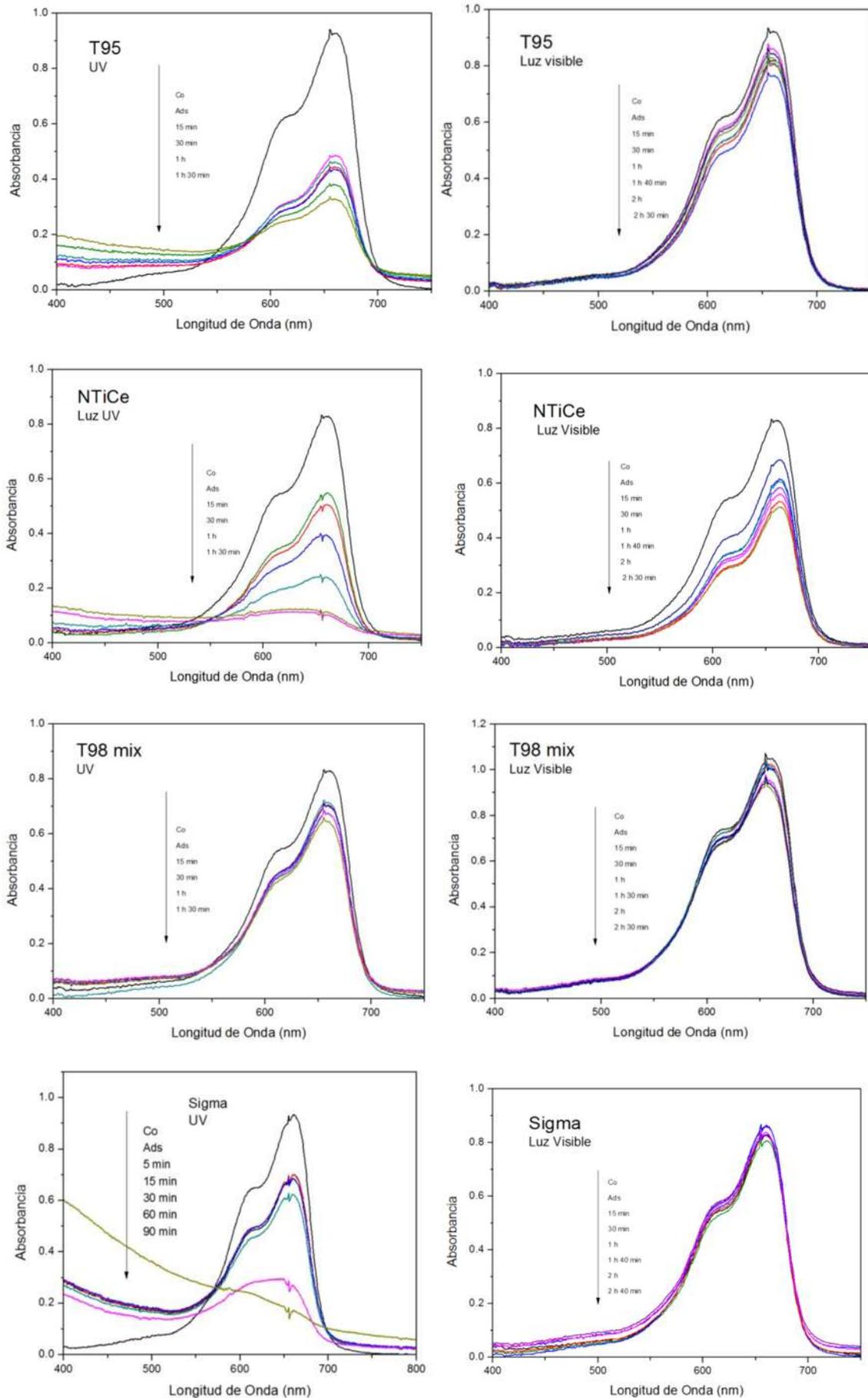
APÉNDICE F

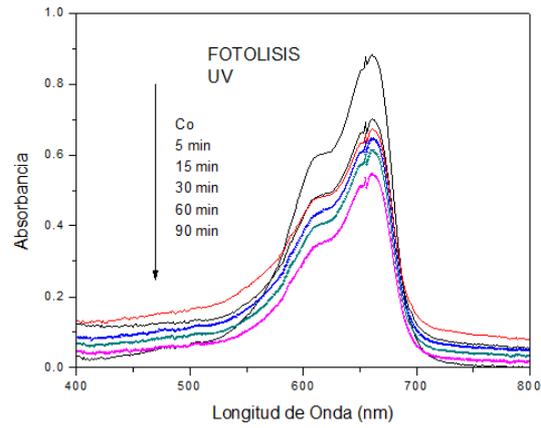
ESPECTROS UV-VIS

RADIACIÓN UV

RADIACIÓN LUZ VISIBLE



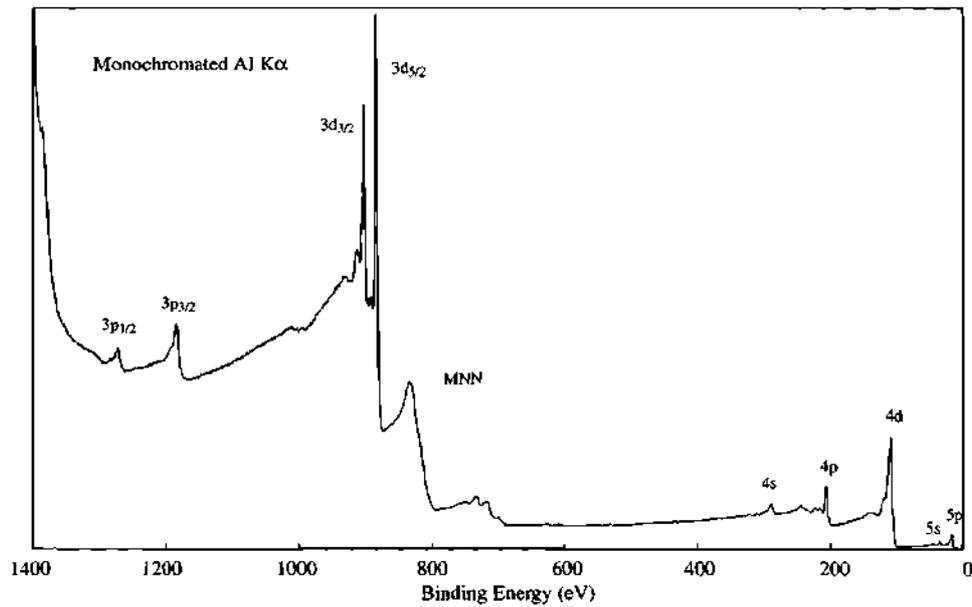


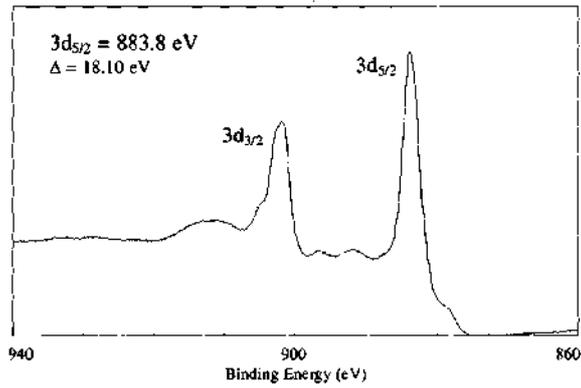


APÉNDICE G

Espectros de XPS [33]

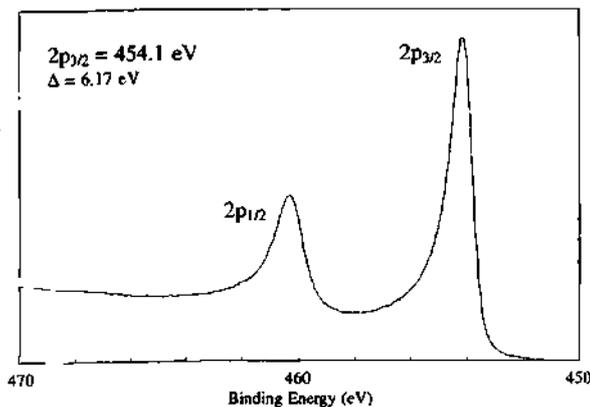
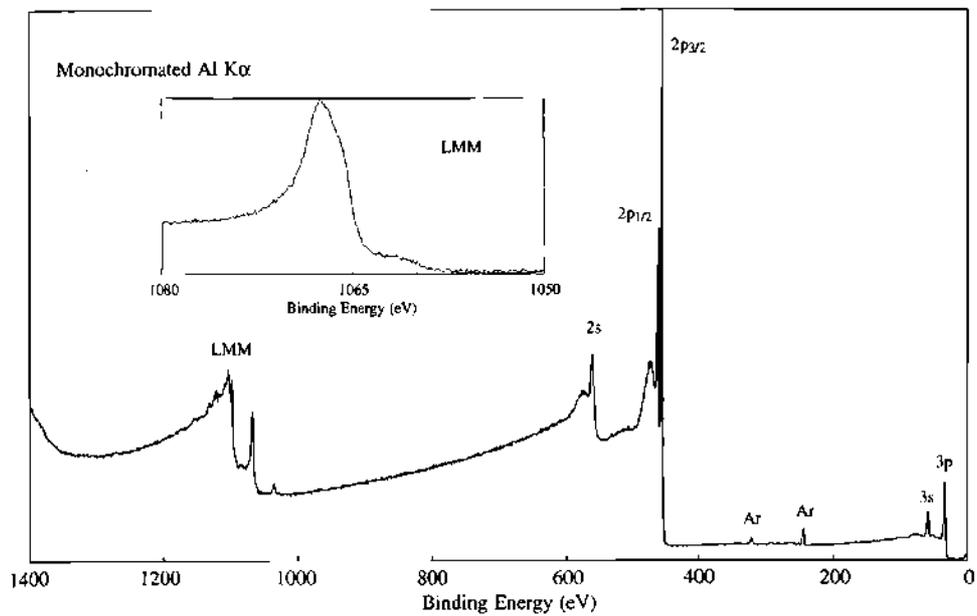
Cerio:





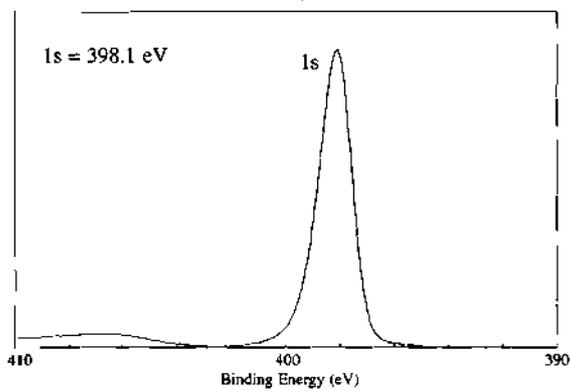
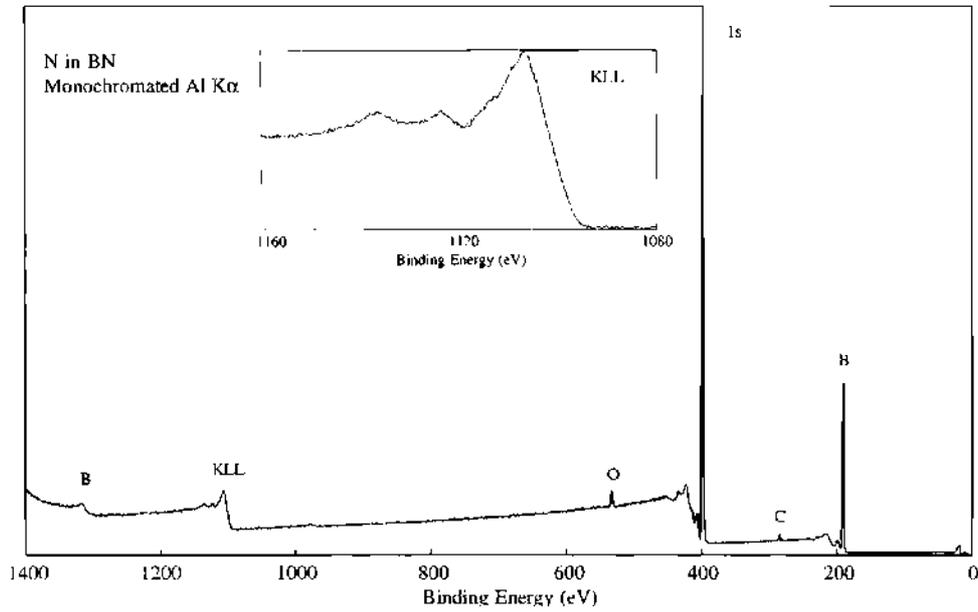
Line Positions (eV)						
Photoelectron Lines						
3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}			
1272	1184	902	884			
4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}	5s	5p
290	223	207	112	109	36	18
Auger Lines						
M ₄₅ N ₄₅ N ₄₅						
		833	(Al)			
		600	(Mg)			

Titanio:



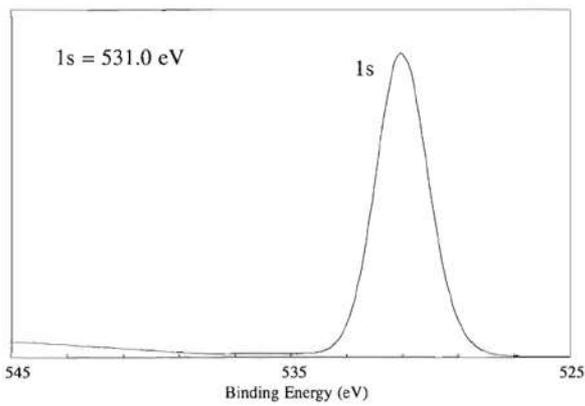
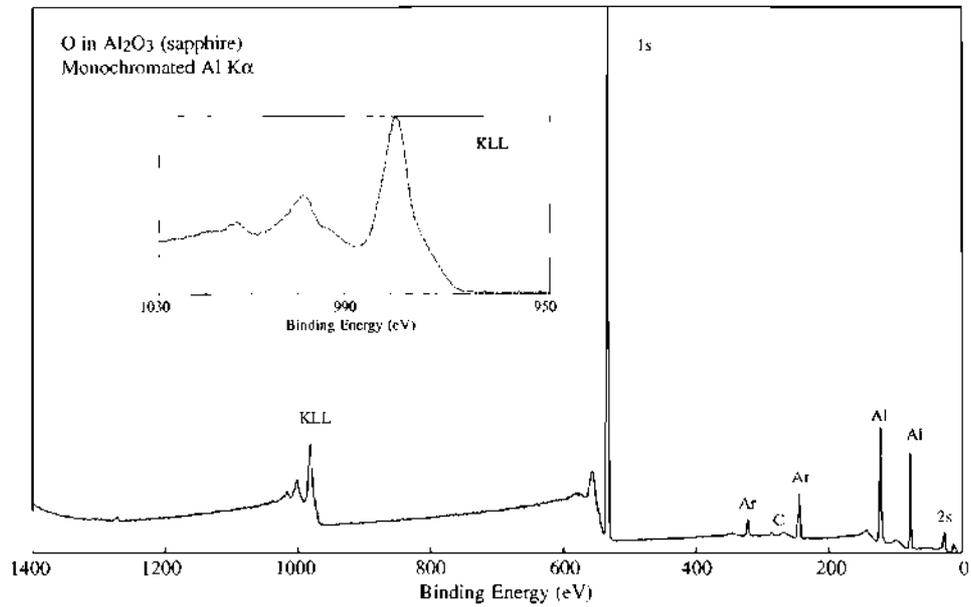
Line Positions (eV)				
Photoelectron Lines				
2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p
561	460	454	59	33
Auger Lines				
LM ₂₃ M ₂₃		L ₃ M ₂₃ M ₄₅ (¹ F)		
1098		1068 (Al)		
865		835 (Mg)		

Nitrógeno:



Line Positions (eV)	
<u>Photoelectron Lines</u>	
1s	398
<u>Auger Lines</u>	
KLL	
1107	(Al)
874	(Mg)

Oxígeno:



Line Positions (eV)			
<u>Photoelectron Lines</u>			
1s	2s		
531	23		
<u>Auger Lines</u>			
KL ₁ L ₁	KL ₁ L ₂₃	KL ₂₃ L ₂₃	
1013	999	978	(Al)
780	766	745	(Mg)

APÉNDICE H

Mecanismo propuesto de fotodegradación de la molécula de lignina. (Tomado de López-Mercado [46]).

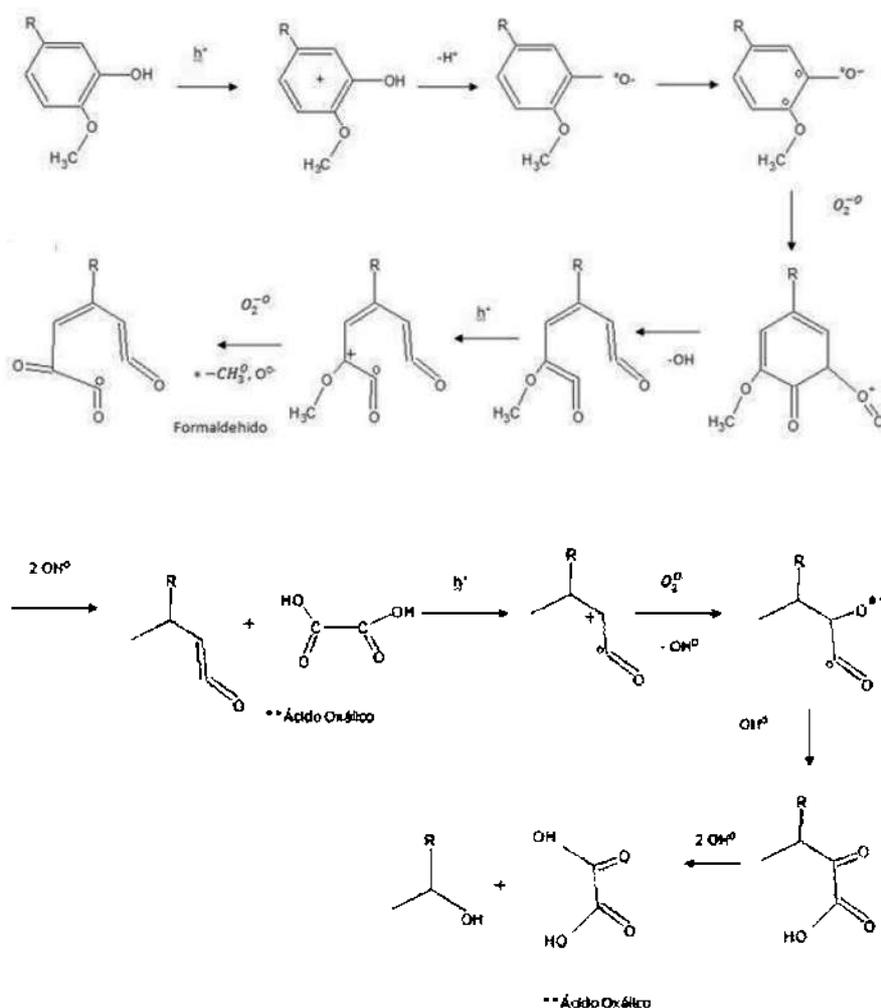
El proceso de degradación, inicia por una interacción entre la molécula de lignina y el hueco generación en la superficie del catalizador, creando una densidad positiva en el anillo del fenol (polimerización). Posteriormente se da la abstracción de un átomo de H⁺, obteniendo así un radical. Se agrega 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 formaldehído 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.

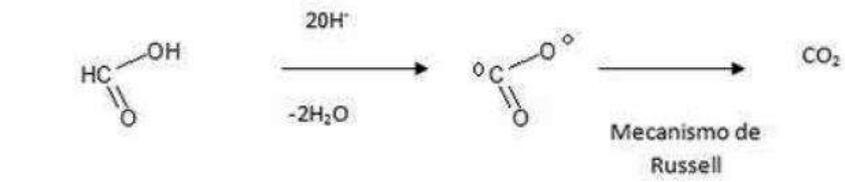
Los radicales OH, causa el rompimiento de cadena. Se agrega 2OH[°], teniendo como resultado la rotura del monómero. Estos son incorporados y se da la formación de uno de los productos intermedios (formaldehído), este producto se estudiara más adelante. Se vuelve a generar un hueco a la molécula restante, 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 2OH[°] 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 2OH[°], incidiendo que se tengan cargas en las estructuras. Para el caso del

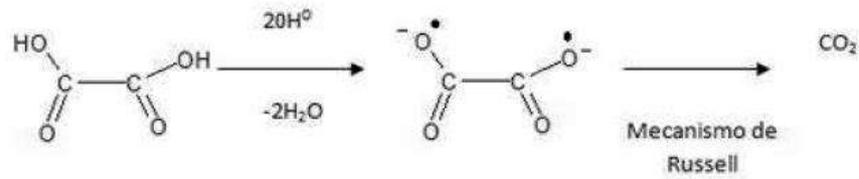
formaldehído, se obtienen radicales a la incorporación de 2OH^\bullet , liberando 2 moléculas de agua. Posteriormente se emplea el mecanismo de Russell para la obtención de CO_2 .

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



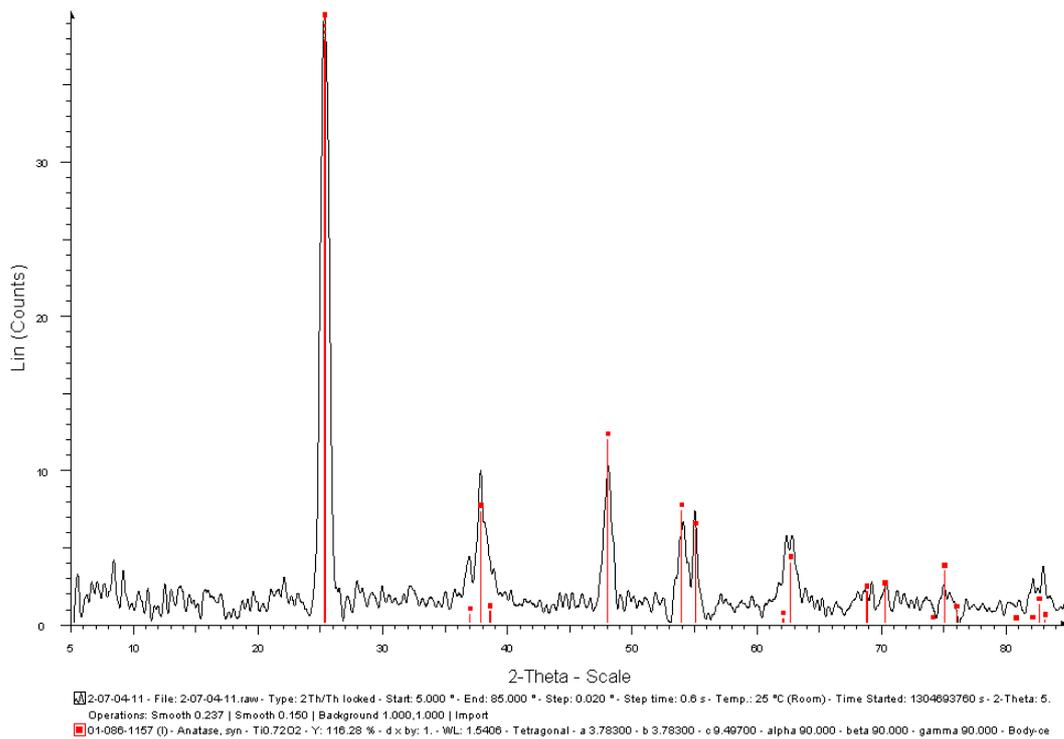


**Para Acido Oxálico

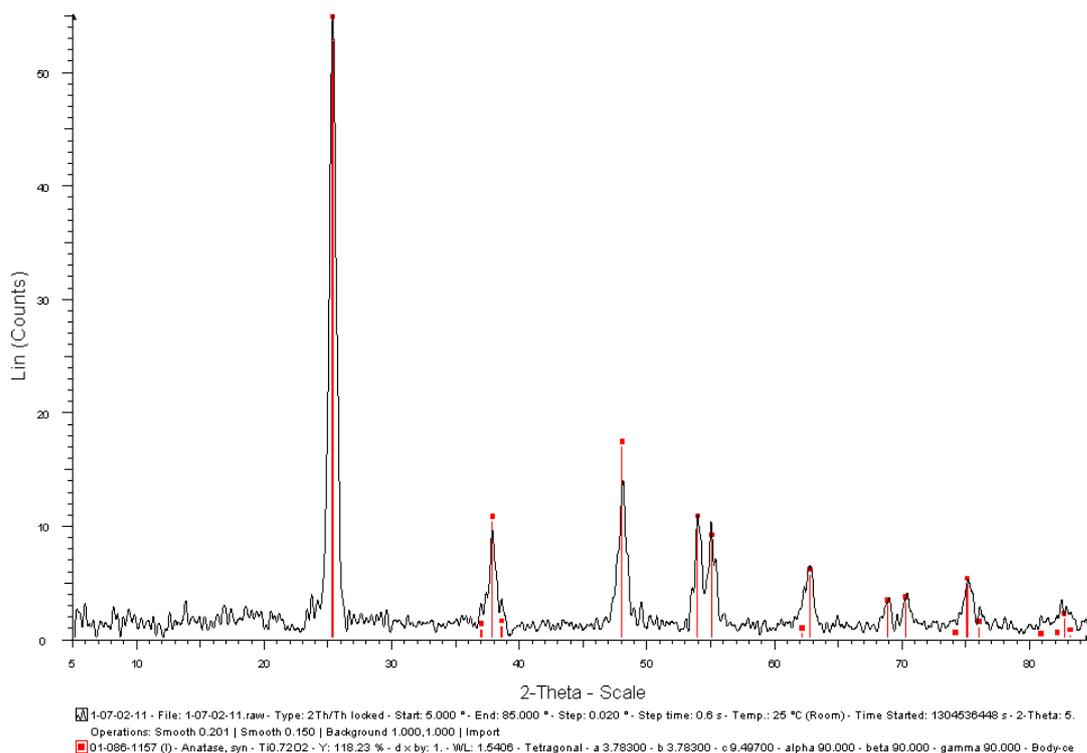


APÉNDICE I

Difractograma del compuesto T99, indizado con la ficha cristalográfica de la fase Anatasa.



Difractograma del compuesto T98, indexado con la ficha cristalográfica de la fase Anatasa.



Difractograma del compuesto T95, indexado con la ficha cristalográfica de la fase Anatasa y Broquita.

