



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**MICROTUBOS DE  $TiO_2$  EMPLEANDO FIBRAS DE *CEIBA*  
*AESCU*LIFOLIA COMO TEMPLETE**

**TESIS presentada por:  
ULISES CARRANZA NUÑEZ**

**A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
Requisito parcial para obtener el  
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García**

**Morelia, Mich.**

**Febrero 2020**

## RESUMEN

En los recientes 5 años, el  $\text{TiO}_2$  ha sido uno de los fotocatalizadores y semiconductores más estudiados debido a su propiedad de dispersión de la luz; lo cual permite la fotodegradación de compuestos en el agua; por lo que ha habido una creciente atención por incrementar su actividad fotocatalítica a través de la formación de micro/nanomateriales con morfologías cúbicas, esféricas y de tubos. Con esta última morfología se pueden obtener foto materiales muy eficientes, de peso ligero y apropiada dispersión de la luz. Una de las estrategias más prácticas y eficientes, sencillas y económicas para obtener microtubos de  $\text{TiO}_2$ , es través fibras naturales como soporte de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  a través de las reacciones de sol-gel. Dado lo anterior, en este trabajo se reporta la preparación de microtubos soportados sobre fibras de *Ceiba aesculifolia* pretratadas a través de un proceso de inmersión de las fibras en precursores organometálicos. El seguimiento del pretratamiento y la síntesis de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo por *SEM*, *FTIR*, *TGA*, *DSC*, *DRX*. El estudio del comportamiento fotocatalítico de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  se analizó mediante la degradación del 4-Clorofenol en presencia de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  y luz UV. Como resultado se obtuvo que la *Ceiba aesculifolia* es una fibra celulósica natural de estructura tubular muy larga de varios centímetros, con diámetros de 30  $\mu\text{m}$ , y espesor de paredes muy delgadas de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Esta fibra hidrofóbica, es renovable, abundante, biocompatible y biodegradable. La fibra de *Ceiba* aún no cuenta con un valor agregado comparada con otras fibras artificiales, por lo que se puede considerar incrementar su hidrofiliidad a través de modificaciones químicas y posteriormente el recubrimiento con agentes de modificación para dar origen a los microtubos de  $\text{TiO}_2$  que presentaran microestructuras densas tubulares con mayor área superficial, enlaces O-Ti-O, fases anatasa y un porciento de degradación mayor a los polvos de titanio.**Palabras clave:** Fibra natural, Titanio, Caracterización, Fotocatálisis, Soporte.

## ABSTRACT

In the recent 5 years, TiO<sub>2</sub> has been one of the most studied photocatalysis and semiconductors due to its light scattering property; which allows the photodegradation of compounds in water; Therefore, there has been increasing attention to increase its photocatalytic activity through the formation of micro / nanomaterials with cubic, spherical and tube morphologies. This last morphology can be obtained photo very efficient materials, light weight and appropriate light scattering. One of the most practical and efficient, simple and economical strategies to obtain TiO<sub>2</sub> microtubes, is through natural fibers that support sol-gel reactions. Given the above in this work, the preparation of microtubes supported by *Ceiba aesculifolia* fibers is proposed, which are obtained through an immersion process of the pretreated *Ceiba* fibers, forming micro branches for the generation of TiO<sub>2</sub> microtubes. The pretreatment and synthesis of the TiO<sub>2</sub> microtubes were monitored by SEM, FTIR, TGA, DSC, XRD. Photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol in the presence of TiO<sub>2</sub> and UV light microtubes. As a result it was obtained that *Ceiba aesculifolia* is a natural cellulosic fiber of very long tubular structure several centimeters, with diameters of 30 μm, and very thin wall thickness of 1 to 2 μm. This hydrophobic fiber is renewable, abundant, biocompatible and biodegradable. In price, *Ceiba* fiber does not yet have an added value compared to other artificial fibers, so it can be considered to increase its hydrophilicity through chemical modifications and subsequently coating with modifying agents to give rise to TiO<sub>2</sub> microtubes that they will present tubular dense microstructures with greater surface area, O–Ti–O bonds, anatase phases and a higher degradation rate than titanium powders.

**Keywords:** Natural fiber, Titanium, Characterization, Photocatalysis, Support.

# ÍNDICE

Resumen .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de tablas .....	vii
Lista de figuras .....	viii
Nomenclatura .....	x
Agradecimientos .....	xi
Glosario .....	xii
Capítulo I. Introducción .....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Justificación de la investigación. ....	4
1.4 Planteamiento del problema .....	4
1.5 Hipótesis .....	4
Capítulo II. Marco Teórico.....	5
2.1 Polímeros .....	5
2.2 Arreglo de las cadenas poliméricas.....	6
2.3 Clasificación de los polímeros .....	8
2.3.1 Según su composición química.....	8
a). Polímeros orgánicos .....	8
b). Polímeros inorgánicos.....	8
c). Polímeros híbridos .....	8
2.3.2 Según su origen .....	9
a) Polímeros naturales .....	9
b) Polímeros sintéticos .....	9
2.4 Fibras y sus características.....	9
2.5 Generalidades de la <i>Ceiba aesculifolia</i> .....	11
2.6 Características de la <i>Ceiba aesculifolia</i> .....	12
2.7 Funcionalización de la <i>Ceiba aesculifolia</i> .....	13
2.8 Proceso sol-gel .....	13
2.9 Estructuras a base de TiO <sub>2</sub> .....	16

2.10 Microtubos y nanotubos de TiO <sub>2</sub> .	19
2.11 Métodos de caracterización.	20
Capítulo III. Metodología.	22
3.1 Reactivos, compuestos y procedimientos.	22
3.2 Procedimientos indicados según los objetivos establecidos anteriormente.	23
3.3 Equipos de caracterización.	24
Capítulo IV. Resultados	27
4.1 Pretratamiento de la fibra <i>Ceiba aesculifolia</i> para el cambio de su cristalinidad.	27
4.2 Análisis morfológico ( <i>SEM</i> )	29
4.3 Análisis de la estructura química ( <i>FTIR</i> )	30
4.4 Análisis térmicos mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido ( <i>TGA-DSC</i> )	32
4.5 Modificaciones cristalográficas ( <i>DRX</i> )	33
4.6 Obtención de microtubos de TiO <sub>2</sub> mediante el método sol-gel	34
4.7 Análisis morfológico de los microtubos de TiO <sub>2</sub> ( <i>SEM</i> )	36
4.8 Análisis de la estructura química de los microtubos de TiO <sub>2</sub> ( <i>FTIR</i> )	38
4.9 Análisis térmicos mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido ( <i>TGA-DSC</i> )	40
4.10 Análisis Cristalográfico De Los Microtubos De TiO <sub>2</sub> ( <i>DRX</i> )	40
4.11 Degradación Fotocatalítica Del 4-Clorofenol En Región Ultravioleta ( <i>UV</i> )	41
Conclusiones	47
Bibliografía	49
Apéndices	59
Anexos	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Producción de flor y fruto del árbol pochote <i>Ceiba aesculifolia</i> durante el ciclo anual	12
Tabla 4.1	Señales <i>FTIR</i> de los grupos funcionales presentes en la fibra <i>Ceiba</i>	31
Tabla 4.2	Señales <i>FTIR</i> de los grupos funcionales presentes en los microtubos de dióxido de titanio después del sinterizado	39
Tabla 4.3	Absorbancias obtenidas antes (tiempo cero) y durante del proceso fotocatalítico	42
Tabla.4.4	Valores calculados en el espectrofotómetro para la curva de calibración “Concentración Vs Absorbancia”	43
Tabla.4.5	Concentraciones obtenidas antes (tiempo cero) y durante del proceso fotocatalítico	45
Tabla 4.6	Porcentaje de degradación fotocatalítica	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura química que conforma a un monómero y a un polímero	5
Figura 2.2 Estructura de un polímero lineal	6
Figura 2.3 Estructura de un polímero ramificado	7
Figura 2.4 Estructura de un polímero reticulado	7
Figura 2.5 Estructura de un polímero tipo estrella	8
Figura 2.6 <i>SEM</i> de la fibra <i>Ceiba aesculifolia</i>	13
Figura 2.7 Proceso de hidrólisis simple de un alcóxido metálico	15
Figura 2.8 Proceso de condensación de la fibra pretratada con el alcóxido hidrolizado	15
Figura 2.9 Representación de las formas anatasa, rutilo y brookita de $TiO_2$	17
Figura 2.10 Proceso fotocatalítico en un semiconductor	19
Figura 3.1 Preparación de microtubos de $TiO_2$ a través de una ruta sol-gel	24
Figura 3.2 Esquema del reactor de degradación fotocatalítica	26
Figura 4.1 Pretratamiento de la fibra <i>Ceiba</i> con clorito de sodio y ácido etanoico glacial	27
Figura 4.2 Lavado de la fibra <i>Ceiba</i> pretratada hasta pH neutro	28
Figura 4.3 Fibra <i>Ceiba</i> (a) antes del pretratamiento y (b) después del pretratamiento	28
Figura 4.4 Micrografías <i>SEM</i> de la fibra <i>Ceiba</i> (a) natural y (b) después del pretratamiento.	29
Figura 4.5 <i>FTIR</i> de la fibra <i>Ceiba</i> , (a) natural y (b) pretratada	30
Figura 4.6 Análisis termogravimétrico de las fibras naturales	32
Figura 4.7 Análisis termogravimétrico de las fibras <i>Ceiba</i> pretratadas	32
Figura 4.8 DRX de (a) fibra <i>Ceiba</i> natural y (b) fibra <i>Ceiba</i> pretratada	33
Figura 4.9 Proceso de reacción sol-gel a temperatura constante de 15 °C	34
Figura 4.10 Proceso de esterificación sol- gel finalizado	34

Figura 4.11 fibra <i>Ceiba</i> (a) pretratada antes de la inmersión en el sol-gel y (b) después de los procesos de inmersión en el sol de TiO <sub>2</sub> , lavada y secada	35
Figura 4.12 Micrografías de la fibra <i>Ceiba</i> pretratada, inmersa en sol-gel de titanio antes del sinterizado, (a) magnificación a 1000X y (b) magnificación ampliada a 2500X	36
Figura 4.13 Micrografías de la fibra <i>ceiba</i> pretratada, inmersa en sol-gel de titanio después del sinterizado	36
Figura 4.14 <i>FTIR</i> de la fibra <i>Ceiba</i> pretratada inmersa en sol-gel de TiO <sub>2</sub> antes del sinterizado	37
Figura 4.15 <i>FTIR</i> de los microtubos de dióxido de titanio después del sinterizado	38
Figura 4.16 <i>TGA-DSC</i> de la fibra <i>Ceiba</i> pretratada inmersa en sol-gel de TiO <sub>2</sub> después del sinterizado	39
Figura 4.17 <i>DRX</i> de la fibra pretratada inmersa en sol-gel de TiO <sub>2</sub> después del sinterizado	40
Figura 4.18 Reacción de fotodegradación a tiempo cero	41
Figura 4.29 Inicio de la activación fotocatalítica mediante luz ultravioleta (UV)	42
Figura 4.20 Curva de calibración “concentración Vs Absorbancia”.	43
Figura 4.21 Degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol en región ultravioleta (UV)	45

## NOMENCLATURA

TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
COD	Demanda química de oxígeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
ATR	Reflectancia total atenuada
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DRX	Difracción de rayos X
UV-VIS-RD	Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa
μTTTiO <sub>2</sub>	Microtubos de dióxido de titanio
NTT	Nanotubos de dióxido de titanio
TBT	Tetrabutóxido de titanio
PER	Poliestireno
PP	Polipropileno
MΩ	Megaohms
rpm	Revoluciones por minuto
M	Molaridad (moles por litro de solución)
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de hidrógeno
eV	Electrón volts
sg	Segundos
EG	Absorción de un fotón
Å	Ángstrom
λ	Longitud de onda

## **DEDICATORIA:**

A mis padres y hermana, José Guadalupe Carranza Medina, María Oralia Nuñez Mejía e Isamar Carranza Nuñez, gracias por su apoyo y comprensión.

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero que nada, quiero agradecer a mi asesor de tesis, Dr. Salomón Ramiro Vásquez García por su paciencia, apoyo por haberme dado la oportunidad de seguir en esta rama tan hermosa como lo son los polímeros, por sus buenos consejos y por estar conmigo hasta culminar nuestro proyecto de tesis.

También quiero agradecer a toda mi familia, tanto mis abuelos, tíos y primos quienes me han ayudado de manera directa e indirectamente con ánimos y con todo lo que han podido brindarme sin esperar nada a cambio, a mis amigos que han estado conmigo en las buenas y en las malas tanto en el ámbito laboral académico como en el sentimental, así como Isaac Castro Maciel, Iris Sandoval Rojas, Martha Patricia Zapata, Juan Alonso Villalón Cueto, Victoria Asai Vargas Ponce de León y aún faltan muchas más personas pero si le sigo no acabo de escribir.

A todos mis amigos y compañeros en general, DENTRO y FUERA de la escuela, estén donde estén ya que con ellos he compartido incontables aventuras y una valiosa y muy buena amistad, gracias por los buenos y malos momentos, por aguantarme, por escucharme y sobre todo por formar parte de mi vida.

*A todos ustedes mi mayor reconocimiento, cariño y gratitud.*

## **Glosario**

**Morfología:** Disciplina que estudia y describe de las formas externas de un material.

**Polímero:** Macromoléculas formadas por la unión de unidades moleculares llamadas monómeros.

**Monómero:** Moléculas pequeñas que se enlazan a otra para formar un polímero.

**Fibra:** Filamento que constituye los tejidos orgánicos de animales o vegetales, la cual es una estructura o filamento longitudinal que al agruparse alcanza altas propiedades mecánicas.

**Resistividad eléctrica:** Cuantifica la fuerza con la que se opone un material dado al flujo de corriente eléctrica.

**Funcionalización:** Modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los microtubos de *Ceiba aesculifolia*.

**Hidrólisis:** Reacción química entre una molécula de agua y otra de macromolécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar unión de otra especie química.

**Condensación:** Reacción entre dos moléculas que establecen una combinación para formar un producto, un proceso que también implica el desarrollo de una molécula de agua.

**Fotólisis:** Descomposición química que, durante el proceso de fotosíntesis, sufre una molécula debido a la acción de los rayos ultravioleta.

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Generalidades

El agua no sólo es parte esencial de nuestra propia naturaleza física y la de los demás seres vivos, sino que también contribuye al bienestar general en todas las actividades humanas[1]. La contaminación del agua por contaminantes orgánicos se ha convertido en un problema importante porque estas especies suelen ser tóxicas y provienen de muchas fuentes diferentes: herbicidas, pesticidas, colorantes y productos farmacéuticos[2]. En consecuencia, se deben eliminar estos compuestos orgánicos porque su persistencia en el medio ambiente es un importante problema de salud pública. [3]. La creciente preocupación social sobre el impacto de los diferentes productos químicos en el medio ambiente se ha centrado en la búsqueda de métodos más efectivos de eliminación de contaminantes. Así, una de las técnicas más prometedoras es usar fotocatalizadores para oxidar compuestos químicos[4]. En los últimos cinco años, el tema de varios informes es el desarrollo de materiales enriquecidos con derivados de biomasa natural hibridados con óxido de titanio con el propósito de mejorar la eficiencia fotocatalítica- la respuesta a la luz visible [5-8].

La biomasa residual ha sido con mayor frecuencia el objetivo de convertirse en materia prima renovable para la formación de fotocatalizadores en las últimas dos décadas, ya que es rentable y respetuosa con el medio ambiente[9, 10]. Según informes anteriores, muchos materiales fotocatalíticos con rendimientos sobresalientes, incluyendo las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), las nanopartículas de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) y las fibras de TiO<sub>2</sub> [11-13].

Las fibras naturales pueden ser usadas como refuerzo y soporte para la generación de nuevos materiales debido a su alto rendimiento, sustentabilidad ambiental, biodegradabilidad, peso ligero y bajo costo. El impacto de diversas técnicas de funcionalización de fibras naturales sobre las características de los polímeros resultantes ha sido discutido en diversos aspectos relacionados al grado de adhesión, resistencia al cizallamiento interfacial, humectación, resistencia mecánica, estabilidad térmica, características mecánicas-dinámicas, propiedades termo-mecánicas, eléctricas, absorción de agua entre otras[14].

La *Ceiba* es una fibra de origen natural que se obtiene del interior del fruto del árbol pochote *Ceiba*, cuya especie se encuentra en los alrededores de la ciudad de Morelia, Michoacán; aunque

también se encuentra en otras zonas de México, como en los estados de Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Puebla, Estado de México, Morelos, Veracruz, y hasta el norte de la península de Yucatán, Quintana Roo y en el este de Campeche. La *Ceiba* pertenece a la familia de las *Malvaceae*, una familia formada por plantas herbáceas, subarborescentes o incluso pequeños árboles, con hojas alternas pecioladas, simples, enteras, lobuladas o digitadas, más raramente palmatisectas y con estípulas de la cual derivan varios tipos de ceibas como la ceiba aesculifolia y la *Ceiba pentandra*, ambas se obtienen del interior del fruto del árbol pochote *Ceiba* y tienen gran similitud[15].

Sin embargo, la fibra *Ceiba aesculifolia* a pesar de que brinda un alto nivel de oportunidades en el área del aislamiento termo-acústico ha sido escasamente estudiada y aprovechada. En base a lo anterior, la presente investigación tiene como objetivo estudiar el pretratamiento de la fibra y posterior análisis de los microtubos de dióxido de titanio ( $\mu\text{TiO}_2$ ) obtenidos a través de un proceso sol-gel[16].

La fibra de *Ceiba* es muy rentable gracias a su abundancia en el estado, por lo que se puede considerar disminuir su hidrofobicidad a través de modificaciones químicas para ser empleada como soporte mediante el recubrimiento con agentes de modificación[17].

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

Obtener microtubos de  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{T}$ ) empleado como soporte fibras de *Ceiba aesculifolia* funcionalizada con grupos hidroxilos y carbonilos, que active su superficie para procesos de condensación sol-gel.

### 1.2.2 Objetivos particulares

#### a) Pretratamiento de la fibra *Ceiba aesculifolia*

- Modificar la estructura cristalina de la fibra *Ceiba* a través de un pretratamiento en una solución básica que habilite la funcionalización química para los procesos de condensación en el método sol-gel.
- Determinar las modificaciones morfológicas, estructurales químicas, térmicas y cristalográficas de la fibra sometida a pretratamientos, mediante análisis por *SEM*, *FTIR*, *TGA-DSC*, y *DRX*.

#### b) Obtener y caracterizar los microtubos de $\text{TiO}_2$ .

- Obtener los microtubos de  $\text{TiO}_2$  empleando el proceso sol-gel usando como soporte fibras de *Ceiba* pretratadas.
- Caracterizar la morfología, estructura química, fase cristalina, comportamiento térmico de los  $\mu\text{T}$  por medio de la microscopía electrónica de barrido (*SEM*), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (*FTIR*), análisis térmico mediante termo gravimetría y calorimetría diferencial de barrido (*TGA-DSC*) y difracción de rayos X (*DRX*),

#### c) Analizar la actividad fotocatalítica de los microtubos de $\text{TiO}_2$ .

- Análisis (UV-VIS) para el porcentaje de degradación del 4-Clorofenol.

### **1.3 Justificación de la investigación.**

El dióxido de titanio es un compuesto de amplia aplicación en la fotodegradación de contaminantes en aguas; sin embargo, las nanoestructuras a base de dióxido de titanio resultan ser de costos elevados y tiempos de producción altos. Por lo contrario, los microtubos de dióxido de titanio pueden ser obtenidos a través de un método eficiente, sencillo y económico como lo es el método sol-gel, empleando biofibras como soportes que brindan a las microestructuras tubulares de gran longitud una mayor resistencia mecánica y área superficial, además de grupos funcionales altamente activos para los procesos de hidrólisis y condensación en dicho método, dando origen a estructuras de óxido de titanio útiles para la remoción de impurezas en el agua.

### **1.4 Planteamiento del problema**

La contaminación del agua por contaminantes orgánicos se ha convertido en un problema importante porque estas especies suelen ser tóxicas y provienen de muchas fuentes diferentes tales como: herbicidas, pesticidas, colorantes y productos farmacéuticos. Recientemente se han estudiado las estructuras a base de titanio para la remoción de estos contaminantes mediante la degradación fotocatalítica. Al implementar un pretratamiento funcional químico a la fibra *Ceiba aesculifolia* e insercionar posteriormente sobre la misma un recubrimiento con óxido de titanio, se producirán microtubos de  $\text{TiO}_2$  con una alta capacidad fotocatalítica a través de un proceso sol-gel que resultará en la descomposición de los contaminantes orgánicos.

### **1.5 Hipótesis**

Si se lleva a cabo un pretratamiento funcional químico a la fibra *Ceiba*, que promueva la generación de grupos carbonilos e hidroxilos, así como la remoción de grupos insaturados, habría mayor disponibilidad y afinidad de sitios activos que formen reticulaciones por condensaciones progresivas asociadas a los grupos de tetrabutóxido de titanio en el proceso de hidrólisis, produciendo el recubrimiento de la fibra con óxido de titanio obteniendo así, microtubos de  $\text{TiO}_2$  de mayor área superficial.

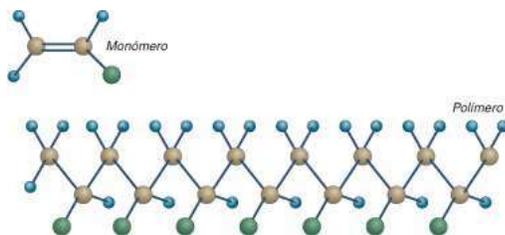
## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Polímeros

Los polímeros han estado presentes desde tiempos remotos, particularmente se usaban en la construcción, el desarrollo de las herramientas prehistóricas y refugios; los cuales eran fabricados por polímeros naturales como la madera y la paja. Dichos polímeros contienen celulosa la cual a su vez está constituida por unidades de glucosa. La ropa se hacía de piel y pelo de los animales, los cuales contienen proteínas, que son biopolímeros de aminoácidos. Después de que se aprendiera a utilizar el fuego, se empezaron a hacer utensilios de cerámica y de vidrio, (polímeros inorgánicos naturales).

Los polímeros (derivado del vocablo griego poli', muchos; meros, parte) son macromoléculas, formadas por muchas pequeñas unidades simples que se repiten unidas por enlaces covalentes, llamadas monómeros. Los monómeros se unen entre sí formando polímeros de variado peso molecular. Los polímeros con un alto grado de polimerización o unión de muchos monómeros se denominan altos polímeros y los de bajo grado de polimerización se denominan oligómeros (derivado del vocablo griego oligo' que significa pocos)[18].

La unión de monómeros de igual naturaleza a lo largo de la cadena origina polímeros que se designan como homopolímeros (homo' significa igual o idéntico); ejemplo de ellos es el polietileno, poliestireno y polipropileno. Por otro lado, los copolímeros se forman por la unión de monómeros de distinta naturaleza (co' dos o más); por ejemplo, el poli(acrilonitrilo-co-butadieno) y el poli(estireno-co-butadieno)[19].



**Figura 2.1 Estructura química que conforma a un monómero y a un polímero.**

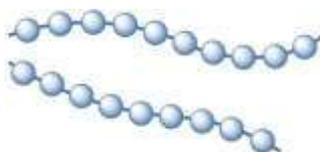
La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva como las proteínas, la madera la quitina, el caucho, las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras (Nylon, Rayón), los adhesivos, el vidrio y la porcelana. El término resina es frecuentemente usado para referirse a cualquier material en estado polimérico; originalmente se refería a productos naturales sin embargo, se ha vuelto común el uso de este término para referirse a polímeros sintéticos, particularmente a los precursores de polímeros, tales como resinas epoxi y fenólicas[20].

## **2.2 Arreglo de las cadenas poliméricas**

La cadena principal es la molécula polimérica en la que los átomos se arreglan a lo largo de la misma cadena. En algunas ocasiones estos átomos están enlazados a su vez, a pequeñas cadenas de átomos denominados grupos pendientes, los cuales son mucho más pequeños que la cadena principal[21].

### **a). Polímeros lineales**

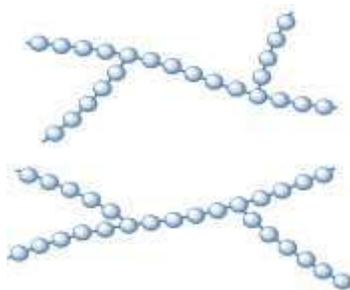
Estas moléculas consisten en largas cadenas de monómeros unidos a lo largo de una cadena, como se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.2 Estructura de un polímero lineal.**

### **b). Polímeros ramificados**

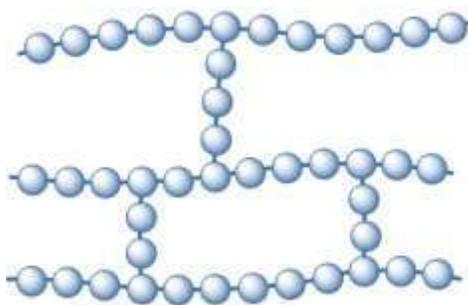
Estos tipos de polímeros tienen cadenas secundarias que están unidas a las cadenas principales, como se indica en la figura 2.3. La ramificación puede ser producida por impurezas o por la presencia de monómeros que tienen varios grupos reactivos. Los polímeros compuestos por monómeros con grupos secundarios que forman parte del monómero como el poliestireno (PER) o el polipropileno (PP), no se consideran polímeros ramificados.



**Figura 2.3 Estructura de un polímero ramificado.**

**c). Polímeros reticulados**

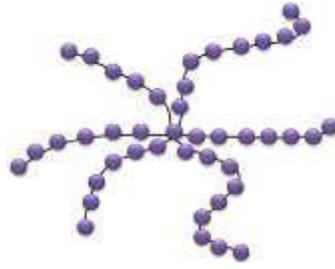
Denominados como polímeros estructurados, en donde dos o más cadenas están unidas por cadenas secundarias, como se muestra en la figura 2.4. Con un grado pequeño de entrecruzamiento se obtiene una red poco compacta esencialmente bidimensional. Los grados elevados de entrecruzamiento generan una estructura compacta tridimensional. El entrecruzamiento es producido normalmente por reacciones químicas. Un ejemplo de la estructura entrecruzada bidimensional es el caucho vulcanizado, en el cual los eslabones están formados por átomos de azufre. Los plásticos termoestables son polímeros entrecruzados con una estructura tan rígida que al calentarse se descomponen o arden en lugar de fundirse.



**Figura 2.4 Estructura de un polímero reticulado.**

**d). Polímeros tipo estrella**

En ocasiones, los extremos de varias cadenas poliméricas se encuentran unidos a un centro común (figura 2.5). Los polímeros que presentan ésta característica, se les denomina polímeros estrella y son usados como aditivos en aceites para motores[21].



**Figura 2.5 Estructura de un polímero tipo estrella.**

## **2.3 Clasificación de los polímeros**

### **2.3.1 Según su composición química**

#### **a). Polímeros orgánicos**

Son moléculas que contienen átomos de carbono en su cadena principal como la celulosa, la cual es un polímero natural constituido por unidades repetidas de monómeros de glucosa y cuya estructura es cristalina. Este tipo de polímero orgánico suele ser resistente en la dirección de su orientación fibrosa y se utiliza como tela, papel e impermeabilizante[22].

#### **b). Polímeros inorgánicos**

Son moléculas que no contienen átomos de carbono en su cadena principal. Algunos ejemplos de ellos son las siliconas. El enlace que hay entre el silicio y el oxígeno es muy fuerte y flexible, lo que les permite soportar altas temperaturas sin descomponerse pero tienen muy bajas temperaturas de transición vítrea.

#### **c). Polímeros híbridos**

Un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma, composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. Asimismo, si los materiales compuestos son usados por sus peculiares propiedades estructurales, la definición de materiales compuestos se puede restringir a aquéllos en los que una sustancia componente es el refuerzo (fibra o partícula) soportado por la otra fase que actúa como material aglutinante[23].

### **2.3.2 Según su origen**

#### **a) Polímeros naturales**

Durante la última década, los polímeros naturales (polisacáridos y proteínas) han sido ampliamente estudiados y empleados como dosificadores para el suministro de medicamentos como la insulina y otros de consumo oral. Los polímeros naturales normalmente se consideran inocuos al ser aplicados *in vivo* y la mayoría de ellos ya están en uso como excipientes en la industria farmacéutica. Particularmente los polisacáridos muestran una buena biocompatibilidad y características de degradación enzimática. Éstos polímeros se pueden alterar química y bioquímicamente, para ser empleados en donde se requiere un recubrimiento no tóxico, inofensivo, altamente estable, biocompatible y capacidad de gelación, lo cual representa una oportunidad para incorporar fármacos de administración oral, como las proteínas [24].

Los polímeros naturales los producen los organismos vivos como las plantas y animales, lo cual permite que posean una notable biocompatibilidad. En general, los biomateriales que comprenden polímeros naturales son biocompatibles con las células y los tejidos circundantes; tienen excelente biodegradabilidad y provocan poca respuesta inflamatoria. Por lo tanto, los polímeros naturales se han considerado como candidatos para biomateriales porque tienen factores esenciales como biodegradabilidad, biocompatibilidad y no citotoxicidad[25].

#### **b) Polímeros sintéticos**

Los polímeros sintéticos son aquéllos obtenidos en laboratorio o en la industria. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc. Los polímeros sintéticos son creados por el hombre a partir de elementos propios de la naturaleza. Estos polímeros sintéticos son creados para funciones específicas y poseen características para cumplir estas mismas.

### **2.4 Fibras y sus características**

Los polímeros algunas veces están ordenados de manera regular y empaquetados, dispuestos en cristales en un arreglo que les permite la formación de una fibra. Esta estructura es un sólido relativamente flexible, con una pequeña sección transversal y una elevada relación longitud-anchura, para ser clasificados en tres grandes grupos de fibras: naturales, artificiales y sintéticas.

A pesar de que las fibras naturales han existido desde hace miles de años, el descubrimiento de las fibras sintéticas es un fenómeno relativamente nuevo. Estas últimas se desarrollaron como una manera de compensar algunas de las "deficiencias" que presentan las fibras naturales, como las polillas, las arrugas, y el desgaste. Por ejemplo, fibras sintéticas como el rayón y el nylon se produjeron aproximadamente hace 100 años para aliviar tales deficiencias.

Las fibras vegetales son estructuras alargadas de sección redonda, que se pueden clasificar según su origen en: fibras de la semilla, tallo fibras, fibras de las hojas y fibras de frutas. En comparación con las fibras naturales tradicionales, las fibras vegetales presentan como principales ventajas: abundancia, bajo costo, baja densidad, absorción de dióxido de carbono (del medio ambiente), biodegradabilidad y regenerabilidad. Sin embargo, sus principales desventajas son: una alta absorción de humedad, baja resistencia a los microorganismos, baja estabilidad térmica y propiedades mecánicas inferiores a las fibras sintéticas [14].

En la actualidad las fibras sintéticas se emplean entre otras áreas en diseños de moda, accesorios para el hogar, medicina, aeronáutica e industria. Así, existen fibras ingenieriles que pueden emplearse en aplicaciones no consideradas hace algunos años, las cuales conllevan la desventaja de su lenta degradación en el medio ambiente, lo cual representa un alto riesgo al frágil equilibrio de la vida en el planeta [26, 27].

Las fibras naturales representan una alternativa en el aspecto ambiental y han estado adquiriendo gran interés en la investigación como refuerzo para la generación de compuestos poliméricos debido a su alto rendimiento, sostenibilidad ambiental, biodegradabilidad, peso ligero y bajo costo. El impacto de diversas técnicas de funcionalización de fibras naturales sobre las características de los compuestos poliméricos resultante; ya que, mediante su funcionalización por medios químicos, se puede mejorar entre otras, el grado de adhesión, resistencia al cizallamiento interfacial, humectación, rendimientos mecánicos, estabilidad térmica, características mecánicas dinámicas, propiedades termo mecánicas, eléctricas, absorción de agua entre otras [10].

Existe una gran variedad de fibras naturales, entre las más importantes están aquellas que se obtienen de los árboles, arbustos y plantas. Estas son consideradas de gran interés debido a su facilidad de obtención y costo.

Muchas de las fibras naturales son producidas por familias de árboles, la familia *Malvaceae*, las cuales están ampliamente utilizadas para realizar preparados medicinales, tanto de hojas como flores y frutos. Algunas también se cultivan en jardines como ornamentales [24].

## **2.5 Generalidades de la *Ceiba aesculifolia***

Existe una gran variedad de fibras naturales, entre las más importantes están aquellas que se obtienen de los árboles, arbustos y plantas. Estas son consideradas de gran interés debido a su facilidad de obtención y costo.

Muchas de las fibras naturales son producidas por familias de árboles como lo son la familia *Malvaceae*, las cuales son ampliamente utilizadas para realizar preparados medicinales, tanto de hojas como flores y frutos. Algunas también se cultivan en jardines como ornamentales [28].

### **2.5.1 Familia *Malvaceae***

Familia formada por plantas herbáceas, subarbustos o incluso pequeños árboles, con hojas alternas pecioladas, simples, enteras, lobuladas o digitadas, más raramente palmatisectas y con estípulas.

Las flores de las malváceas son pedunculadas y hermafroditas por lo general; aparecen solitarias en las axilas de las hojas, en fascículos cimosos o axilares, más raramente en racimos terminales, ocasionalmente en espigas o umbelas. Tienen un epicáliz formado por piezas libres o soldadas, que regularmente aparecen. El cáliz es 5 - lobado o 5 - 10 dentado, mientras que la corola consta de 5 pétalos libres entre ellos, pero adnados a la base del tubo estaminal. Los estambres son numerosos, monadelfos con los filamentos soldados en un tubo por cuyo interior pasa el estilo. El gineceo tiene un ovario súpero con estilos libres o más frecuentemente soldados y estigmas terminales y capitados o discoideos, decurrentes y alargados. El fruto es una cápsula loculicida o un esquizocarpo[29].

La *Ceiba aesculifolia* es una fibra de origen natural que se obtiene del interior del fruto del árbol pochote *Ceiba aesculifolia*, cuya especie se encuentra en las proximidades de la ciudad de

Morelia, Michoacán, las coordenadas del árbol son 19°44'04.0"N 101°13'42.6"W o 19.734443, - 101.228506; aunque también se encuentra en otras zonas de México, como en los estados de Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Puebla, Estado de México, Morelos, Veracruz, y en el norte de la península de Yucatán, Quintana Roo y en el este de Campeche[16, 30].

La fibra *Ceiba aesculifolia* presenta una estructura micro tubular hueca de longitudes mesurables. De acuerdo a estudios previos de fibras descendientes de la familia *malvácea* semejantes a la fibra *Ceiba aesculifolia*, esta está constituida aproximadamente por un 59.6% de celulosa, 23.4% hemicelulosa y un 15.2% de lignina[31]. Actualmente no se le ha dado un uso fijo como tal a esta fibra ya que ha sido escasamente estudiada, pero anteriormente era utilizada únicamente como relleno de almohadas[32]. Se producen abundantemente y se utiliza localmente como relleno, material de flotabilidad, material absorbente de aceite o material de mezcla con otras fibras de celulosa.

Su producción fenológica de la fibra *Ceiba aesculifolia* se muestra en la Tabla 2.1. En ella se puede establecer que existe una generación del fruto de por lo menos 8 meses al año, lo que permite advertir que la fibra puede tener una producción muy constante en gran parte del año y con ello disponer de materia prima para diversos fines.

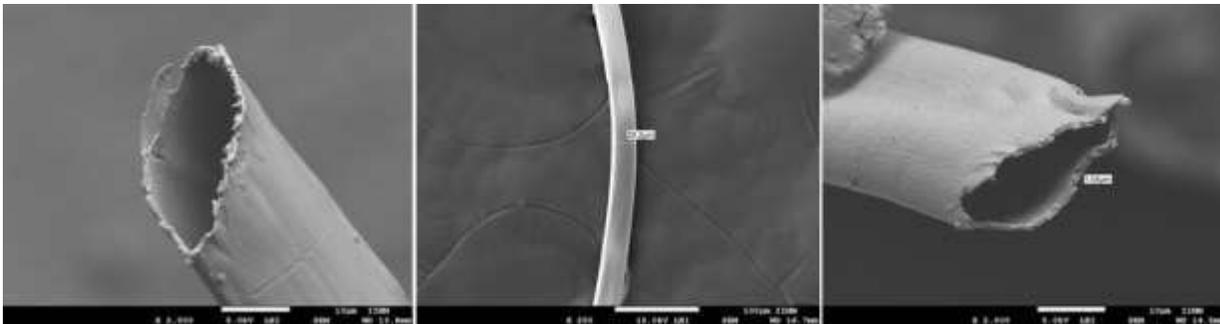
**Tabla 2.1 Producción de flor y fruto del árbol pochote ceiba *aesculifolia* durante el ciclo anual.**

	Enero	Feb.	Mar.	Abril	Mayo	Junio	Julio	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.
Flor	*	*	*	*	*						*	*
Fruto					*	*	*	*	*	*	*	*

\*Disposición efectiva mensual

## 2.6 Características de la *Ceiba aesculifolia*

En el análisis *SEM* se muestran las estructuras físicas tubulares huecas de la fibra *Ceiba aesculifolia* la cual presenta diámetros de 10-30 µm y paredes de 1 a 2 µm [33].



**Figura 2.6 SEM de la fibra *Ceiba aesculifolia*.**

Mediante el análisis *FTIR* se determinaron los grupos funcionales que constituyen dicha fibra, los cuales son característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina los grupos, hidroxilo, metileno, carbonilo y grupos glucosídicos[31, 33-36].

Por medio de los análisis termogravimétricos se establecieron las temperaturas de degradación las cuales se encuentran de 250-335°C tales temperaturas son superiores o igual a la que presenta la celulosa[33, 37].

La fibra natural presenta una alta resistividad eléctrica de entre 369 a 241 megaohms ( $M\Omega$ ) sometidas a 269 y 536 Volts respectivamente[33].

## **2.7 Funcionalización de la *Ceiba aesculifolia***

El proceso consiste en el cambio de la cristalinidad de la celulosa que constituye a las fibras de *Ceiba aesculifolia*, así como sus compuestos insaturados, sin reducir la calidad de la celulosa, manteniendo el enlace glucosídico  $\beta$  (1-4) y conservando la estructura tubular de la fibra, solo reduciendo la unión intermolecular de las cadenas a través de los hidrógenos [38,39].

## **2.8 Proceso sol-gel**

El proceso de sol-gel es una de las tecnologías más apropiadas para preparar un revestimiento de óxido fino. El interés sobre el uso del método sol-gel se debe a varias ventajas: buena homogeneidad, facilidad de control de la composición, baja temperatura de procesamiento, recubrimientos de área grande, bajo costo del equipo y buenas propiedades ópticas[40-42]. En particular, los procesos sol-gel son eficientes en la producción de capas de óxido delgadas, transparentes y de múltiples componentes de muchas composiciones en diversos sustratos,

incluido el vidrio. El proceso sol-gel puede describirse como la creación de una red de óxidos por reacciones de condensación progresivas de precursores moleculares en un medio líquido [43, 44]. Hay dos formas de preparar revestimientos sol-gel: el método inorgánico y el método orgánico. El método inorgánico implica la evolución de las redes a través de la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol como suspensión coloidal de partículas muy pequeñas de entre 1-100 nm para formar una red en fase líquida continua[41]. Pero el método más ampliamente utilizado es el enfoque orgánico, que generalmente comienza con una solución de metal monomérico o alcóxido metaloide precursores M (OR) en un alcohol u otro peso molecular bajo y disolvente orgánico. Generalmente, la formación de sol-gel ocurre en cuatro etapas: (a) hidrólisis, (b) condensación y polimerización de monómeros a formar cadenas y partículas, (c) crecimiento de las partículas y (d) aglomeración de las estructuras de polímero seguido de la formación de redes que se extienden a lo largo del medio líquido que resulta en espesamiento, que forma un gel.

La hidrólisis como las reacciones de condensación ocurren simultáneamente una vez que la hidrólisis de reacción ha sido iniciada, tanto la hidrólisis como las reacciones de condensación ocurren simultáneamente, generando subproductos de bajo peso molecular como el alcohol y el agua. Al secarse, estas moléculas son expulsadas y la red se contrae a medida que la condensación adicional ocurre. Estos procesos son básicamente afectados por las condiciones de reacción iniciales, tales como pH, temperatura, relaciones molares de reactivos, composición del disolvente, etc. La formación de sol-gel es válida para los silicatos alcóxidos inorgánicos. De hecho, los alcóxidos metálicos de titanio, zirconio, estaño o aluminio son mucho más reactivos hacia el agua que los alcoxisilanos debido a la electronegatividad más baja y más alta acidez de Lewis[45, 46].

### **2.8.1 Mecanismos de hidrólisis**

El grupo alcóxido (OR)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) electronegativo, hace que el átomo metálico de titanio sea altamente prótico para el ataque nucleofílico, el alcóxido de titanio es por tanto extremadamente reactivo en agua, conduciendo a la forma del óxido hidratado o hidróxido.

La figura 2.7 muestra el esquema de una reacción de hidrólisis de un alcóxido metálico. Los procesos químicos que están involucrados en la formación de una red de óxido a partir del

alcóxido metálico son: la hidrólisis y la condensación como se indicó anteriormente, donde la hidrólisis del alcóxido ocurre con la adición de una solución de agua/alcohol, resultado la formación de un grupo hidróxido reactivo,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (hidróxido de titanio cuatro).

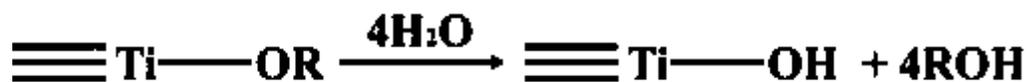


Figura 2.7 Proceso de hidrólisis simple de un alcóxido metálico.

### 2.8.2 Mecanismos de condensación

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos hidróxido de titanio cuatro sean generados, teniendo así la reticulación de estos grupos altamente activos con los grupos activos de la fibra *Ceiba* pretratada (figura 2.8).

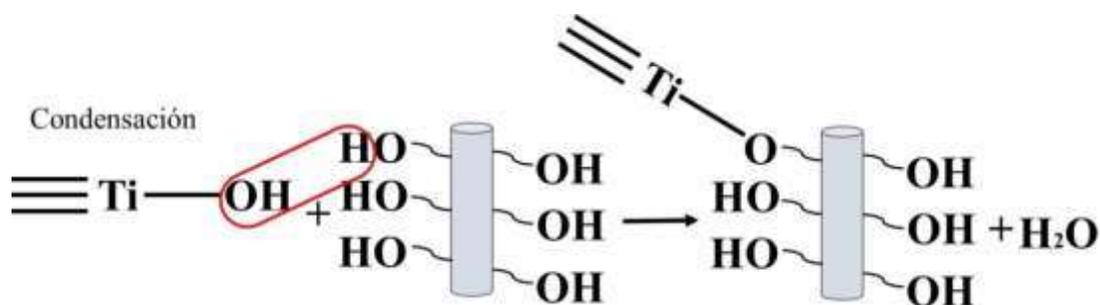


Figura 2.8 Proceso de condensación de la fibra pretratada con el alcóxido hidrolizado.

Las reacciones de hidrólisis y condensación están involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente las condiciones experimentales las cuales están relacionadas con los parámetros internos, como la naturaleza de los grupos alquílicos y externos como la relación agua/alcóxido, pH (catalizados), concentración, solvente y temperatura.

Los alcóxidos metálicos frecuentemente se disuelven en algún alcohol antes de que se lleve a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación, ya que el agua y el alcóxido normalmente son inmiscibles. Aunque los solventes usualmente de idéntica cadena orgánica a los alcóxidos; mejoran la miscibilidad.

La relación molar de agua/alcóxido es muy importante, pues de ella depende el tipo de producto que se quiere obtener, el cual puede ser un monolito, fibras, películas y polvos. Por su parte, las reacciones de condensación son fuertemente aceleradas por medio de ácidos inorgánicos, donde los productos obtenidos van a depender del mecanismo que controle el proceso y este, a su vez dependa del pH al cual se trabaje. Existen tres regiones para estas zonas de trabajo[47].

pH<2, pH entre 2-7 y pH>7

## 2.9 Estructuras a base de TiO<sub>2</sub>

Ha habido un creciente interés sobre las aplicaciones de los fotocatalizadores, ya que la fotocatalisis puede contribuir a procesos de eficiencia energética, limpios y sostenibles. Entre los muchos candidatos de fotocatalizadores, el TiO<sub>2</sub> es el material más estudiado y actualmente es el fotocatalizador más utilizado para aplicaciones a escala industrial en términos de eficiencia de fotoactividad y estabilidad[48].

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) tiene una excelente estabilidad química, alta resistencia mecánica al calor, baja conductividad eléctrica, biocompatible y tiene buenas propiedades anticorrosivas[46, 49]. Este material presenta propiedades funcionales muy estables, además diversas aplicaciones tecnológicas como la catálisis y fotocatalisis debido a su capacidad de auto-limpieza, descomposición fotoasistida del agua[50-52]. También es usado en sensores para la detección de contaminantes gaseosos y agentes químicos[53, 54] y otros dispositivos de generación de energía, dada su propiedad como semiconductor[55].

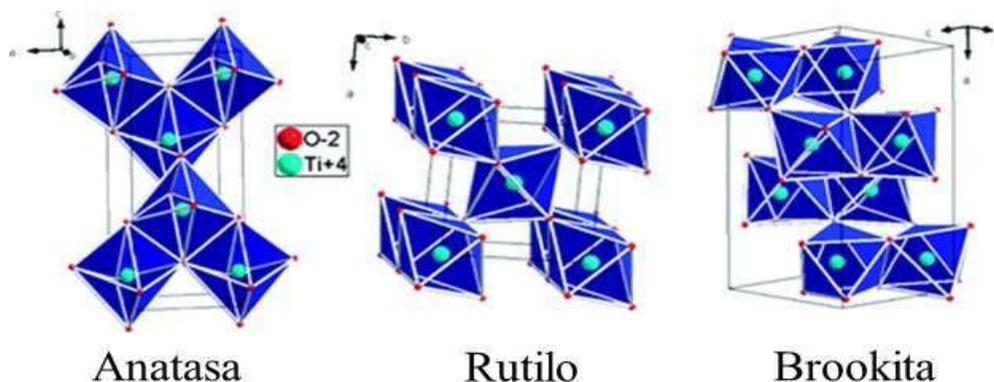
Los materiales de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, como fotocatalisis para la degradación de contaminantes orgánicos en el aire y el agua, separaciones, dispositivos sensores, pinturas y celdas solares sensibilizadas con colorante. Es un material abundante, barato y no tóxico, con un alto potencial para abordar las preocupaciones ambientales[56-60]. Las propiedades del material de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> son una función de la estructura cristalina, el tamaño de las nanopartículas y la morfología y, por lo tanto, dependen en gran medida del método de síntesis. El TiO<sub>2</sub> existe en tres fases principales: anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal). Todas sus estructuras se basan en la conexión de los octaedros de TiO<sub>6</sub>. Aunque la estructura de la anatasa consiste en octaedros de TiO<sub>6</sub> que comparten bordes, el entramado de rutilo y la estructura de brookita

exhiben configuraciones que comparten esquinas y bordes (Figura 2.9 ). Estas fases se preparan en un medio acuoso, pero debido a la metaestabilidad de la forma de brookita, su preparación es muy desafiante[61].

El rutilo es la fase estable; sin embargo, los métodos de preparación en fase de solución para  $\text{TiO}_2$  generalmente favorecen la estructura de anatasa. Estas por la energía superficial y la química precursora, donde el bajo tamaño de la partícula y la energía de la superficie de la anatasa es más baja que la del rutilo y la brookita.

Las consideraciones de energía superficial describen con precisión la observación de un tamaño de cruce de aproximadamente 30 nm donde las nanopartículas de anatasa se transforman en rutilo. En segundo lugar, la estabilidad de la estructura cristalina se ha explicado sobre la base de un cuadro molecular, donde la nucleación y el crecimiento de los diferentes polimorfos de  $\text{TiO}_2$  están determinados por la química precursora, que depende de los reactivos utilizados. Un factor que complica la comprensión de la formación de nanopartículas son las condiciones experimentales utilizadas para la síntesis de las diferentes fases de  $\text{TiO}_2$ , lo que dificulta la comparación de los mecanismos.

Se ha sintetizado nanopartículas de anatasa por métodos en fase de solución en ambientes acuosos para una gran variedad de condiciones experimentales: usando un precursor de alcóxido, la anatasa se forma por reacción en soluciones acuosas de una variedad de ácidos o bases[62].



**Figura 2.9 Representación de las formas anatasa, rutilo y brookita de  $\text{TiO}_2$ .**

El dióxido de titanio se caracteriza por tener una banda prohibida (3.2 eV) que se extiende desde la banda de valencia a la banda de conducción[63]. Cuando el fotocatalizador recibe la energía de un fotón se produce la excitación de un electrón en el fotocatalizador y éste gana la suficiente energía para cambiar de nivel, de la banda de valencia a la banda de conducción. Al mismo tiempo se forma una vacante, un hueco, para cada electrón que abandona la banda de valencia. Estas dos especies que forman un par electrón-hueco de electrón viajan a la superficie del catalizador, donde se pueden recombinar o participar en reacciones redox con las sustancias adsorbidas en la superficie del catalizador[64].

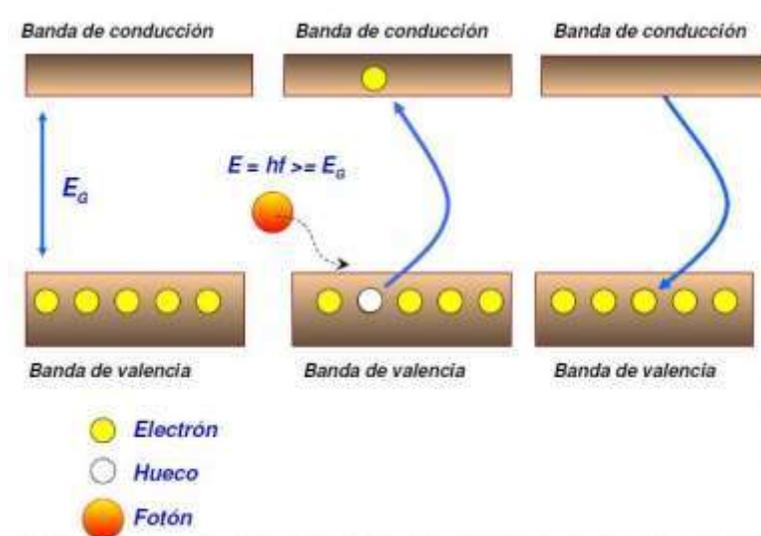
Con la iluminación UV, el TiO<sub>2</sub> genera pares de agujeros de electrones y varios tipos de especies reactivas de oxígeno, que pueden degradar casi todos los tipos de contaminantes orgánicos[4, 65]. Su alta actividad está directamente relacionada con la vida útil prolongada de los portadores de carga (electrones de banda de conducción y vacantes de electrones de banda de valencia) y la separación de carga espacial. Los electrones excitados son agentes reductores, responsables de la formación de iones radicales superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) con O<sub>2</sub> disuelto, y los agujeros que quedan en la banda de valencia pueden reaccionar con el agua adsorbida (o los hidroxilos de la superficie) para formar radicales hidroxilos muy reactivos ( $\bullet\text{OH}$ ). Estas últimas han sido consideradas como las principales especies activas que participan en las reacciones de oxidación fotocatalítica.[56, 66].

La Figura 2.10 resume los procesos químicos que ocurren en la superficie de un semiconductor durante el proceso fotocatalítico. La reacción se activa por la absorción de un fotón (EG) sobre la superficie del semiconductor, con una energía mayor que el ancho de banda de energía prohibida (gap), que genera el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y provoca la formación de un par electrón ( $e^-$ ) – hueco ( $h^+$ ) altamente reactivo (ecuación 2.1)[35, 56].



Si este par  $e^-h^+$  es capaz de migrar hasta la superficie ya sea por sí mismo o activado por otros pares  $e^-h^+$ , pueden permanecer allí en condiciones metaestables y participar en reacciones de reducción/oxidación provocando la degradación del contaminante. Allí donde se forme el hueco ( $h^+$ ) tendrá lugar la oxidación del contaminante orgánico anclado en la superficie. Donde se

genere el electrón ( $e^-$ ) tendrán lugar los procesos de reducción. Si no es así, se producirá la recombinación y la energía será liberada en forma de calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos con emisión de fotones (recombinación radiativa)[66].



**Figura 2.10 Proceso fotocatalítico en un semiconductor.**

## 2.10 Microtubos y nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Debido al desarrollo de las nanociencias y la tecnología, los estudios sobre nanotubos (por ejemplo, nanotubos de carbono) son más recurrente. Sin embargo, el alto costo de los materiales nanométricos ha generado una crecientemente preocupación[67, 68]. Alternativamente, los microtubos de forma similar con tamaño pequeño pero gran área de superficie específica, también son dotados de muchas propiedades excelentes como las ya mencionadas anteriormente[69, 70].

En los últimos años, micro/nano materiales de TiO<sub>2</sub> con morfologías interesantes de formas cúbicas, esféricas y de tubos han atraído una atención creciente[71]. Entre estos, los microtubos de TiO<sub>2</sub> han sido ampliamente investigados e identificados como uno de los candidatos más prometedores fotocatalíticos debido a su estructura hueca, alta área de superficie, peso ligero, bajo costo y dispersión de luz efectiva[63, 72, 73].

Hasta la fecha, se han desarrollado varias estrategias para la preparación de  $\text{TiO}_2$ . Se han desarrollado microtubos, incluyendo rutas sol-gel, deposición química de vapor, pulverización electrónica, evaporación de haz de electrones y deposición de capa atómica[74].

Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (NTT) han mostrado tener propiedades aún más estables que el  $\text{TiO}_2$ . En la actualidad existen diversos métodos para sintetizar los NTT, entre los más destacables se encuentran la congelación-secado, electrodeposición, los métodos hidrotermales o sol-gel, la anodización electroquímica simple y doble[75, 76] estos permiten obtener membranas compactas formadas por nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y lograr el máximo aprovechamiento del área superficial de la placa metálica donde se forman. Además, los NTT poseen tamaños determinados y fases cristalinas específicas, lo cual puede modificarse durante la síntesis, aumentando así su rango de aplicaciones. Las propiedades de las membranas del NTT se deben principalmente a su microestructura optimizada, transferencia directa de electrones y estabilidad de las vibraciones mecánicas, lo que permite unirlos directamente a diversos sustratos. Sin embargo, para lograr estas condiciones, es necesario contar con un método que permita combinar una gran eficiencia en el área superficial de la placa con una estructura cristalina bien definida durante su síntesis[77].

## **2.11 Métodos de caracterización.**

### **a). Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)**

Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto, permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Esta técnica óptica aporta una imagen de la geometría, estructura, diámetro y enredo de las microfibras.

### **b). Espectroscopía infrarroja (*FTIR*)**

Esta técnica se llevará a cabo en un rango de onda por medio de reflectancia total atenuada (ATR) para conocer así los grupos funcionales químicos presentes.

### **c). Análisis termogravimétrico (TGA)**

Es una técnica en la que el material se somete a altas temperaturas a condiciones controladas como velocidad de calentamiento y atmosfera; mide la pérdida de masa del material respecto a la temperatura y mediante la derivada de la misma la temperatura de degradación.

### **d). Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.

Análisis térmico que aporta punto de fusión y mediante un análisis de enfriamiento se obtienen la cristalinidad.

### **e). Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. El haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite la identificación de fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, en su aspecto cualitativo y cuantitativo.

### **f). Espectrofotometría UV-VIS**

La superficie de los materiales tiene una gran importancia en el comportamiento óptico. Cuando un rayo de luz pasa entre dos medios con diferente medio con diferente índice de refracción, una parte de la luz se devuelve al primer medio (rayo reflejado) y el resto del haz pasa al segundo medio con un cambio en su dirección de propagación (rayo transmitido o refractado).

Un espectrofotómetro de reflectancia mide la proporción de luz reflejada por una superficie como función de las longitudes de onda para producir un espectro de reflectancia.

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

### 3.1 Reactivos, compuestos y procedimientos

	Tetrabutóxido de titanio	Agua desionizada	Alcohol butílico
CAS No.	5593-70-4	7732-18-5	71-36-3
EINECS no.	227-006-8	-	200-751-6
Fórmula	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti	H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
MOL. Peso.	340.33	18.02	74.12
Pureza	99 %	98.5 %	95 %
Apariencia	Líquido claro	Líquido incoloro transparente	Líquido incoloro transparente
Punto de ebullición	312 °C	100 °C	116 - 118 °C

	4-Clorofenol	Clorito de sodio	Ácido acético glacial
CAS No.	106-48-9	7758-19-2	64-19-7
EINECS no.	203-402-6	VZ4800000	200-580-7
Fórmula	4-(Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	NaClO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
MOL. Peso.	128.55	90.44	60.05
Pureza	100 %	99 %	100 %
Apariencia	Sal blanca	Sal blanca	Líquido incoloro
Punto de ebullición	220 °C	170 °C	116 - 118 °C

Nombre del producto	Ácido clorhídrico
CAS No.	7647-01-0
KEGG	C01327
Fórmula	HCl
MOL. Peso.	36,46
Pureza	36 %
Apariencia	Líquido incoloro
Punto de ebullición	48 °C

Nombre del producto	Fibra <i>Ceiba aesculifolia</i>
Apariencia	Algodón blanco amarillezco

### **3.2 Procedimientos indicados según los objetivos establecidos anteriormente.**

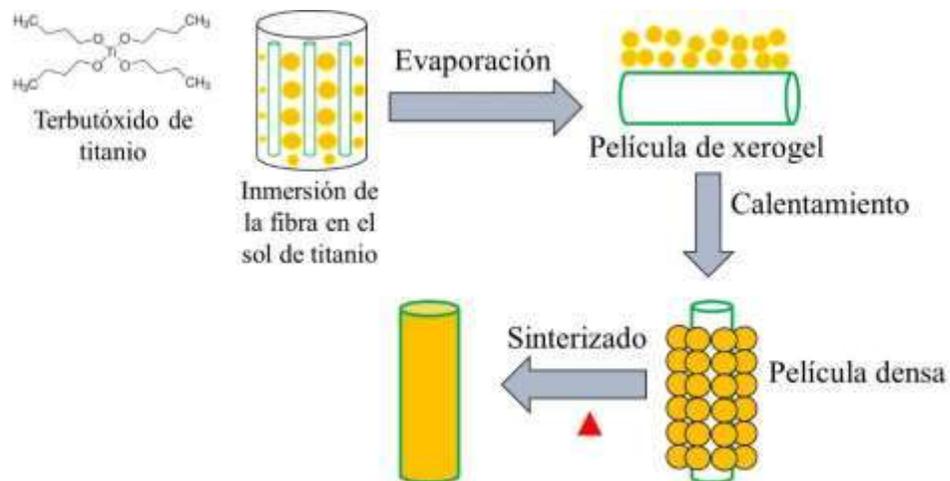
#### **Etapa 3.2.1 Funcionalización o pretratamiento de la fibra *Ceiba aesculifolia***

En un vaso de precipitado con 100 mL de agua mantenida a temperatura constante de 75 °C se añadieron y mezclaron 2 g de fibra *Ceiba* y por primera vez 1.5 g de clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ ) y 2 mL de ácido acético glacial ( $\text{AcOH}$ ). Transcurridos 30 minutos, por segunda vez se agregó 1.5 g  $\text{NaClO}_2$  y 2 mL  $\text{AcOH}$ . Siendo este último proceso realizado dos veces más, la reacción terminó a los 120 minutos. Posteriormente, la disolución se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. En seguida, la fibra *Ceiba* es separada de la disolución y es secada a 80 °C por 6 horas en una estufa con vacío. De esta forma se obtiene una fibra pretratada de color blanco.

#### **Etapa 3.2.2 Inmersión de la fibra *Ceiba aesculifolia* pretratada.**

Se preparó una primera solución con 10 mL de tetrabutoóxido de titanio (TBT) y 25 mL de alcohol butílico a la cual se le agregó 0.5 g de fibra pretratada, para enseguida agitarla a 250 rpm, a 15 °C por 20 minutos. Una segunda solución se preparó con 25 mL de alcohol butílico, 1 mL de agua desionizada y 2.5 mL de ácido clorhídrico (1 M) bajo agitación de 250 rpm. a 25 °C por 5 minutos, registrándose el pH entre 3 y 4.

Para la reacción sol-gel gota a gota y lentamente (para evitar la formación de grumos) la segunda solución se agregó a la primera solución a temperatura constante de 15 °C y el pH entre 3 y 4 hasta la formación del gel de  $\text{TiO}_2$ . Para el lavado se le vertió 50 mL de butanol, que 5 minutos más tarde fue extraído. Enseguida, se le agregó 50 mL de agua destilada, que posterior a los 5 minutos fue extraída. El producto fue secado en la estufa a una temperatura de 80 °C durante 6 horas y sinterizado a 500 °C durante 2 horas. El diagrama de este proceso que describe el recubrimiento de la fibra *Ceiba* con el  $\text{TiO}_2$  se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1 Preparación de microtubos de  $\text{TiO}_2$  a través de una ruta sol-gel.**

### 3.3 Equipos de caracterización.

#### a). Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

El Microscopio Electrónico de Barrido o *SEM* (Scanning Electron Microscopy) empleado fue un equipo marca JEOL, modelo JSM-7600F el cual utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz a alta presión para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto bajo una presión de vacío de  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ .

#### b). Espectrometría infrarroja (*FTIR*)

Se utilizó el equipo Perkin Elmer Spectrum 400 con un rango de onda de  $550$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y 32 escaneos por medio de reflectancia total atenuada (ATR).

#### c). Análisis termogravimétrico (*TGA*) y calorimetría diferencial de barrido (*DSC*)

Equipo STA 449 F3 Júpiter en un rango de temperaturas de  $30$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se utilizó un peso aproximado de  $7 \text{ mg}$  de fibra colocada en un crisol de aluminio con tapa perforada para la obtención de los termogramas. Se utilizó una atmosfera inerte de nitrógeno con una velocidad o rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/ min}$ .

#### **d). Difracción de rayos X (DRX)**

Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con óptica primaria de espejo de Göbel y detector de centello; los parámetros que se utilizaron en el generador fueron  $\text{Cu-K}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ ; que funciona a 40 KV y 40 mA, ocupando  $\Theta = 1^\circ$  y un barrido Locked Coupled en  $2\Theta$  con un Rango de  $[10^\circ-90^\circ]$  y un tamaño de paso de  $0.08^\circ/\text{sg}$ , utilizando una rejilla de apertura de 1 mm.

#### **e). Espectrofotometría UV-VIS**

Espectrofotómetro UV-VIS, marca JENWAY, modelo 7305 Spectrophotometer, en un rango de 280 nm, longitud a la cual es presente la señal del 4-Clorofenol, con una cubeta de medición de 1 mL.

Se tomaron en cuenta los siguientes parámetros para la degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol en región ultravioleta.

- ✓ Una solución de 4-Clorofenol a 50 partes por millón (ppm).
- ✓ 0.12 g de catalizador ( $\mu\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en polvo) /150 mL de la solución de 4-Clorofenol (50 ppm).
- ✓ Tiempo de reacción de 2 horas (120 minutos), con intervalos de medición de 10 minutos durante la primera hora y de 20 durante la segunda.

Lámpara UV:

- Modelo Pen Raw
- Potencia eléctrica de 8W
- Longitud de 5.4 cm
- Diámetro 0.6 cm
- Longitud de onda 254 nm
- Temperatura ambiente de 25 °C.
- Agitación vigorosa y oxigenación en exceso.

Se elabora una de la curva de calibración en un rango de 10 a 70 ppm en intervalos de 10 ppm.

- Se trasladan los valores de absorbancia a valores de concentración (ppm).
- Se calcula el porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol de acuerdo a cada catalizador evaluado.

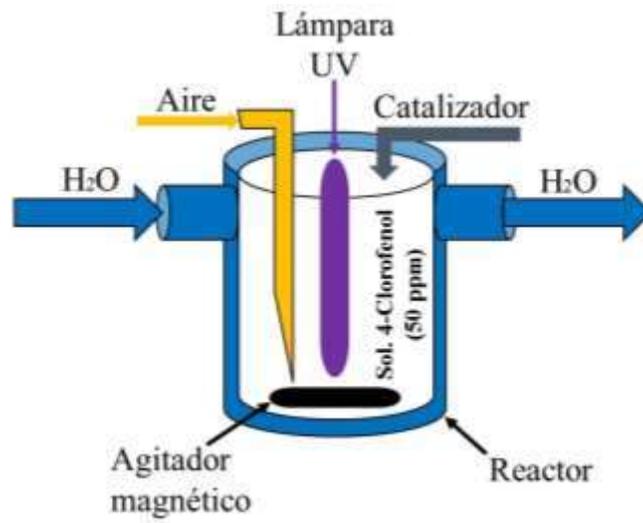
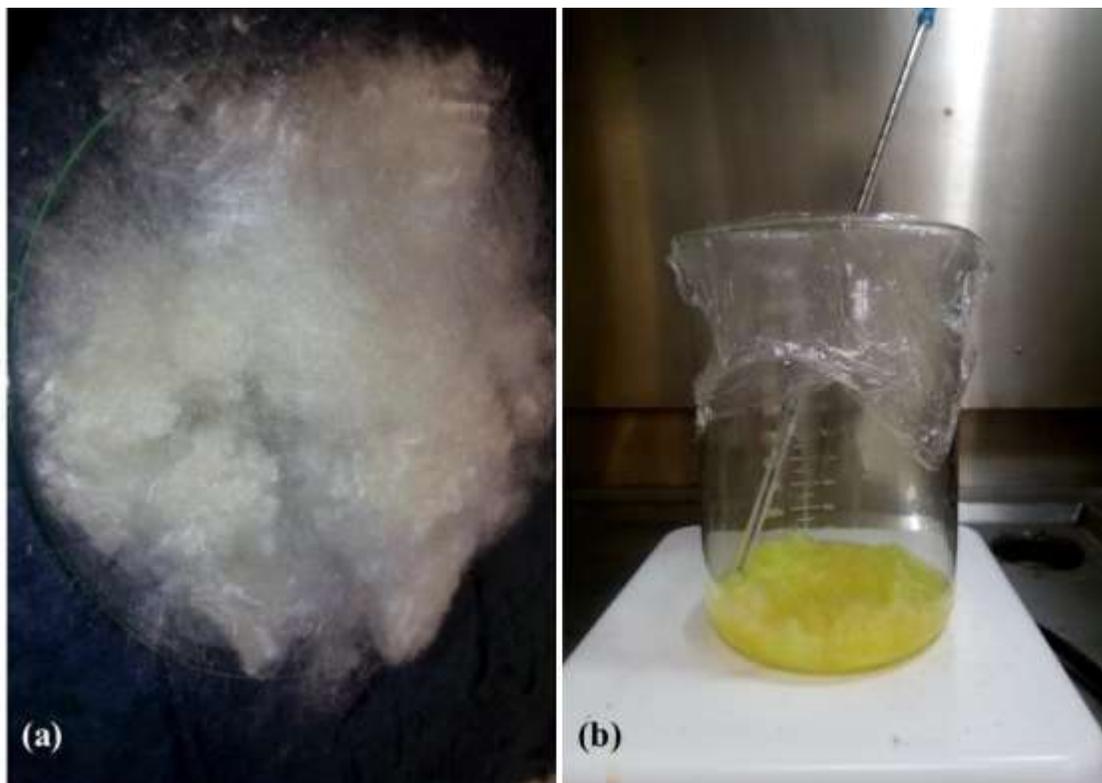


Figura 3.2 Esquema del reactor de degradación fotocatalítica.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

### 4.1 Pretratamiento de la fibra *Ceiba aesculifolia* para el cambio de su cristalinidad

Se oxidó la fibra *Ceiba* con  $\text{NaClO}_2$ , utilizando 2.04 g de fibra natural como se muestra en la figura 4.1a de la cual se eliminaron compuestos fenólicos especialmente lignina y grupos insaturados [79]. En el vaso de precipitado (figura 4.1b) se observa la mezcla en reacción a temperatura constante de 75 °C.



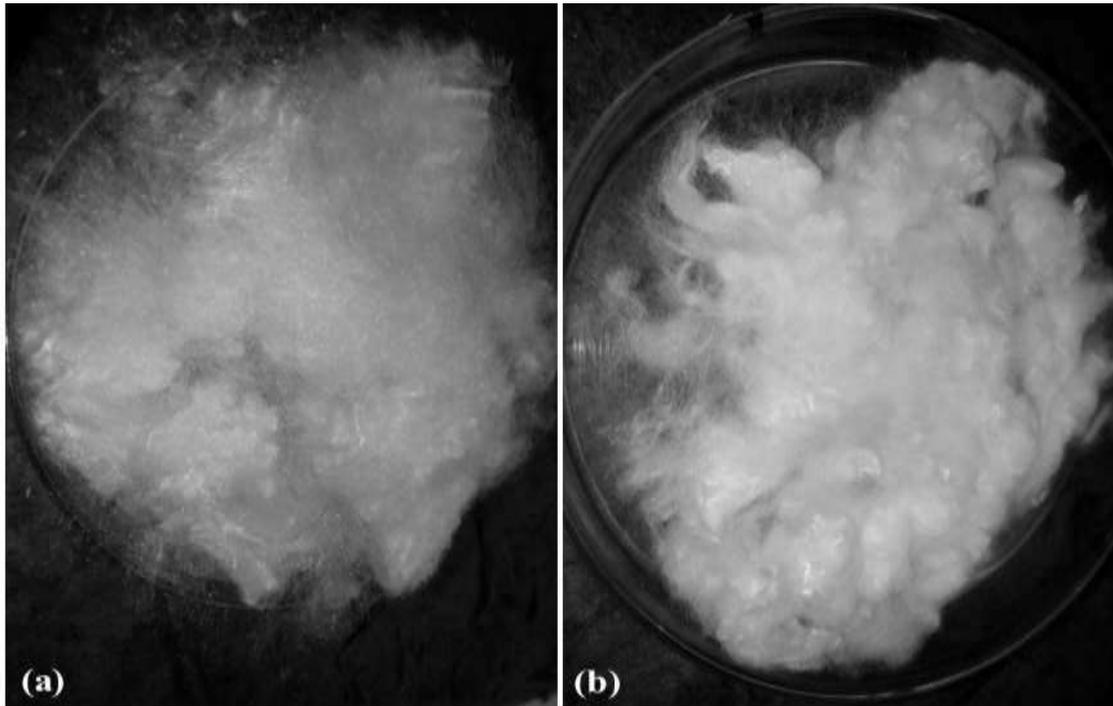
**Figura 4.1** Pretratamiento de la fibra *Ceiba* con clorito de sodio y ácido etanoico glacial.

Una vez terminados los 4 ciclos de reacción, la fibra *Ceiba* de color amarillo contenida en el vaso de precipitado (figura 4.1b), se lavó a vacío como se observa en figura 4.2.

Dado lo anterior se procedió a llevar la fibra *Ceiba* lavada a la estufa para su secado, en el que una vez seca y libre de humedad la fibra presentó una coloración blanca en su totalidad con una opacidad bastante evidente (figura 4.3b), esto indica que la fibra *Ceiba* está libre en su mayoría de compuestos lignocelulósicos e insaturados (ácidos grasos) o ceras.



**Figura 4.2 Lavado de la fibra *Ceiba* pretratada hasta pH neutro.**



**Figura 4.3 Fibra *Ceiba* (a) antes y (b) después del pretratamiento.**

## 4.2 Análisis morfológico (SEM)

En la figura 4.4 se muestra el análisis por microscopía electrónica de barrido *SEM* de la fibra *Ceiba* antes del pretratamiento químico (figura 4.4a), a 1000x magnificaciones donde se puede examinar la estructura hueca tubular en su caras longitudinal y transversal con sus respectivos diámetros en promedio de 30  $\mu$ , espesores de pared entre 1-2  $\mu$  y longitudes en centímetros que en comparación a la fibra pretratada (figura 4.4b) muestra más rugosidad en sus superficies, destacando en ambas fibras la morfología tubular hueca de forma intacta.

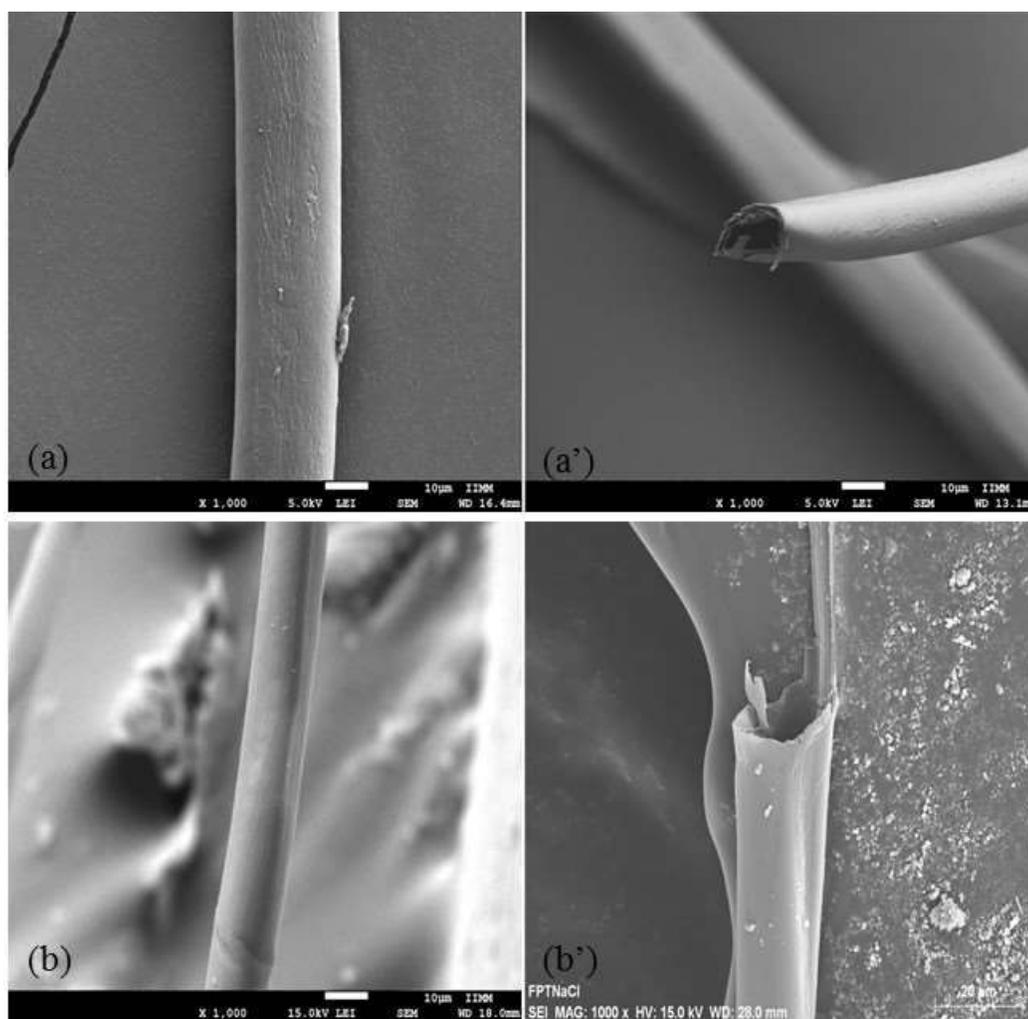


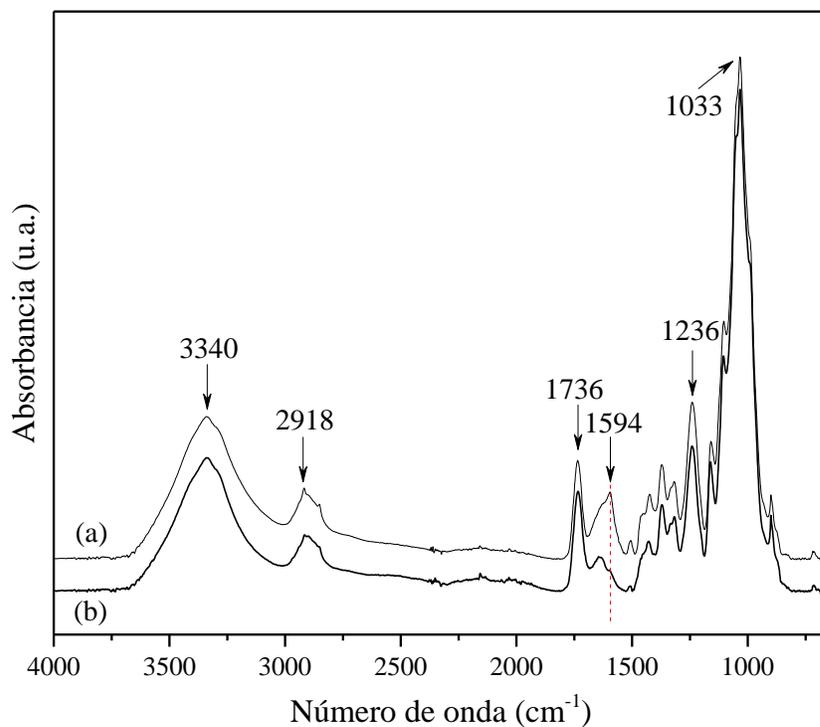
Figura 4.4 Micrografías *SEM* de la fibra *Ceiba* (a) natural y (b) después del pretratamiento.

El comportamiento de la fibra *Ceiba* luego del pretratamiento químico con  $\text{NaClO}_2$  no mostró rupturas o deformaciones en su estructura hueca tubular, preservando una estructura firme y adecuada para los procesos de inmersión en sol-gel, véase en la figura 4.4.

### 4.3 Análisis de la estructura química (FTIR)

En la figura 4.5a y 4.5 b muestras los espectros *FTIR* de absorción de la fibra *Ceiba* natural y pretratada con  $\text{NaClO}_2$  respectivamente. En ambas fibras a  $3340\text{ cm}^{-1}$  se determinó la señal característica del grupo OH, la señal a  $2918\text{ cm}^{-1}$  indicó la presencia del CH. Adicionalmente, las señales a  $1736$  y  $1236\text{ cm}^{-1}$  son características del grupo carbonilo C=O. Por otro lado, la banda de absorción a  $1594\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a los enlaces insaturados (ácidos grasos o ceras) C=C además de compuestos aromáticos en la lignina, los cuales únicamente se encuentran en la fibra natural siendo muy notoria la ausencia de ellos en la fibra pretratada, mientras que las tensiones del grupo C–O son obtenidas a  $1033\text{ cm}^{-1}$ . Siendo todos estos grupos típicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina[34, 36, 80-83].

La disminución de la banda en  $1594\text{ cm}^{-1}$  en la figura 4.5b se atribuye al pretratamiento químico, donde son removidos los compuestos que dan la característica hidrófoba a la fibra *Ceiba* natural (figura 4.5a) [79, 84].



**Figura 4.5 FTIR de la fibra *Ceiba*, (a) natural y (b) pretratada.**

En la Tabla 4.1 se indican estas señales.

**Tabla 4.1 Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en la fibra *Ceiba*.**

<b>Grupo funcional</b>	<b>IR Tensiones teórica (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tensiones reales (cm<sup>-1</sup>)</b>
OH	3700-3000	3340
CH	3000-2800	2918
C=O	1800-1500	1736
C=C	1680-1500	1594
C=O	1500-1200	1236
C-O	1200-650	1033

#### 4.4 Análisis térmicos mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

El análisis *TGA* indica las temperaturas a las cuales comienza la degradación en la fibra *Ceiba* natural (figura 4.6) y pretratada con  $\text{NaClO}_2$  (figura 4.7) las cuales se encuentran en  $263\text{ }^\circ\text{C}$  y  $252\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Así, disminuye de la resistencia a la temperatura de la fibra pretratada por la pérdida de ciertos compuestos lignocelulósicos y ácidos grasos.

El estudio *DSC* establece la eliminación de humedad en la fibra *Ceiba* natural y pretratada con  $\text{NaClO}_2$  con una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $86\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Además de presentar un área especificada “achurada” la cual nos indica una determinada cantidad de humedad presente en cada una de las fibras *Ceiba* estudiadas. Con estos análisis se verifica la hidrofobicidad e hidrofiliidad que presenta la fibra *Ceiba* antes y después del pretratamiento químico.

De acuerdo a la derivada *DTG*, se establece que la degradación para la fibra *Ceiba* natural y pretratada comienza a  $295\text{ }^\circ\text{C}$  y  $286\text{ }^\circ\text{C}$  e respectivamente. Estas degradaciones indican la pérdida de grupos funcionales como lo son el hidroxilo y el metilo[33]. Sustentando así la eliminación de compuestos lignocelulósicos, fenólicos y grasos en conjunto con el análisis *FTIR*.

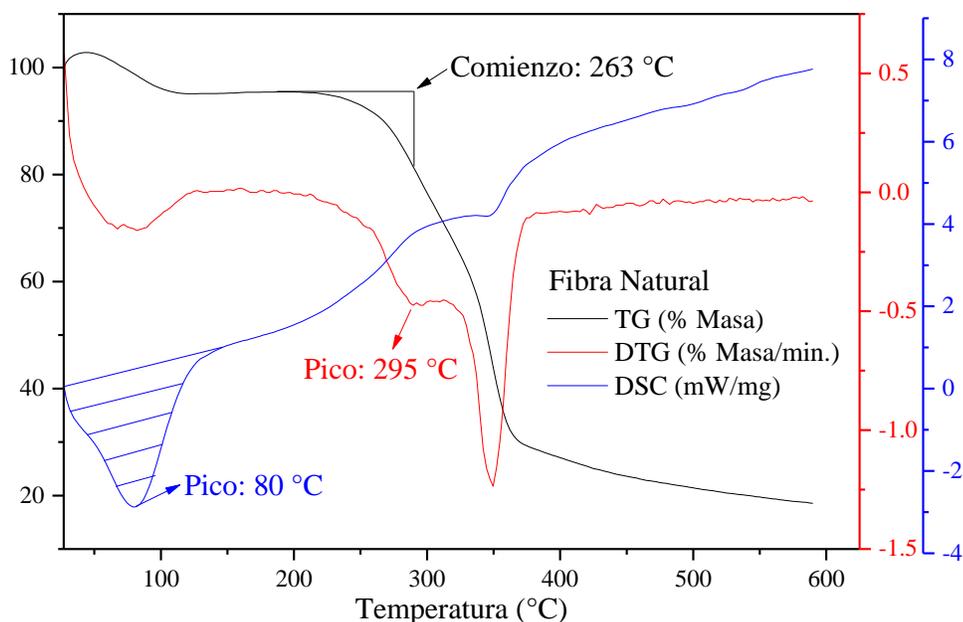
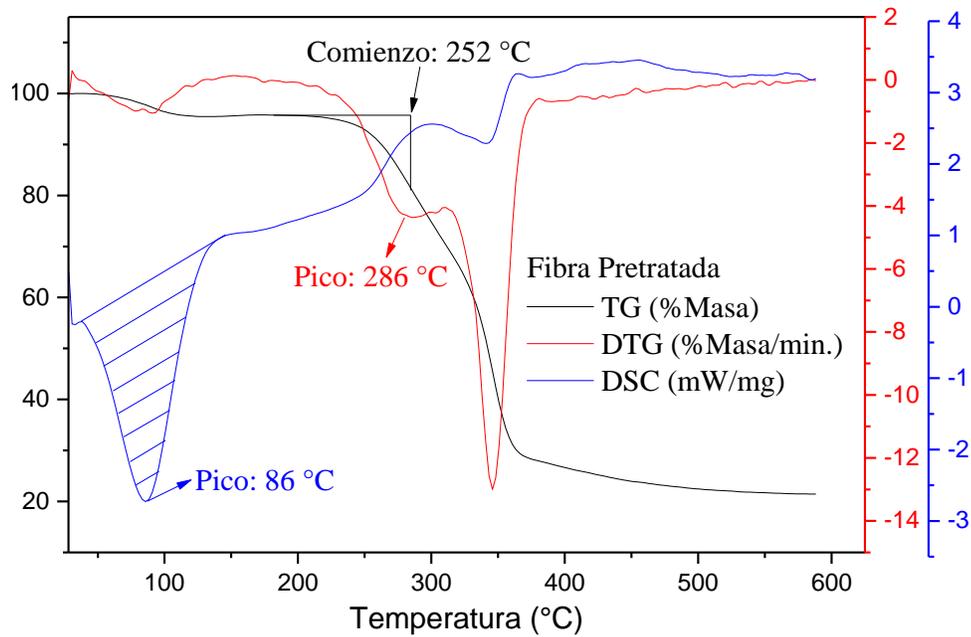


Figura 4.6 Análisis termogravimétrico de las fibras naturales.



**Figura 4.7** Análisis termogravimétrico de las fibras *Ceiba* pretratadas.

#### 4.5 Modificaciones cristalográficas (DRX)

En la figura 4.8 se observan los cuatro picos a alrededor de  $2\theta = 14^\circ$ ,  $2\theta = 16.4^\circ$ ,  $2\theta = 22^\circ$  y  $2\theta = 34^\circ$  corresponden a la reflexión en la familia de planos  $(-11-1)$ ,  $(00-3)$ ,  $(-2-20)$  y  $(-310)$  respectivamente, típicos de la celulosa tipo I [85-87]. La curva 4.8a representa la fibra *Ceiba* natural dando como resultado una cristalinidad de un 25.7 % mientras que la curva 4.8b señala la fibra *Ceiba aesculifolia* con  $\text{NaClO}_2$  atribuyéndole una cristalinidad de hasta un 62.5 %. De tal manera que el tratamiento químico prolongo la cristalinidad de la fibra hasta en un 36.8 %.

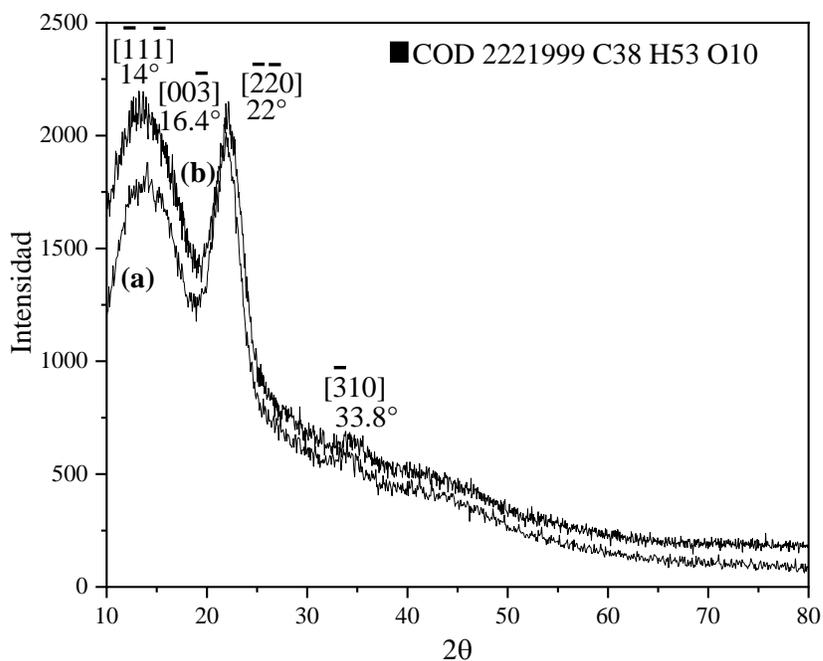


Figura 4.8 DRX de (a) fibra *Ceiba* natural y (b) fibra *Ceiba* pretratada.

#### 4.6 Obtención de microtubos de $\text{TiO}_2$ mediante el método sol-gel

La figura 4.9 representa la síntesis bajo agitación moderada por el método sol-gel en baño de etilenglicol a  $15^\circ\text{C}$ .



Figura 4.9 Proceso de reacción sol-gel a temperatura constante de  $15^\circ\text{C}$ .

Una vez finalizadas las reacciones de esterificación, la fibra *Ceiba* pretratada inmersa en la solución líquida que en un inicio denotaba apariencia turbia de color blanco, presentó un aspecto viscoso semitransparente con forma de gel, como se observa en la figura 4.10.



**Figura 4.10** Proceso de esterificación sol- gel finalizado.

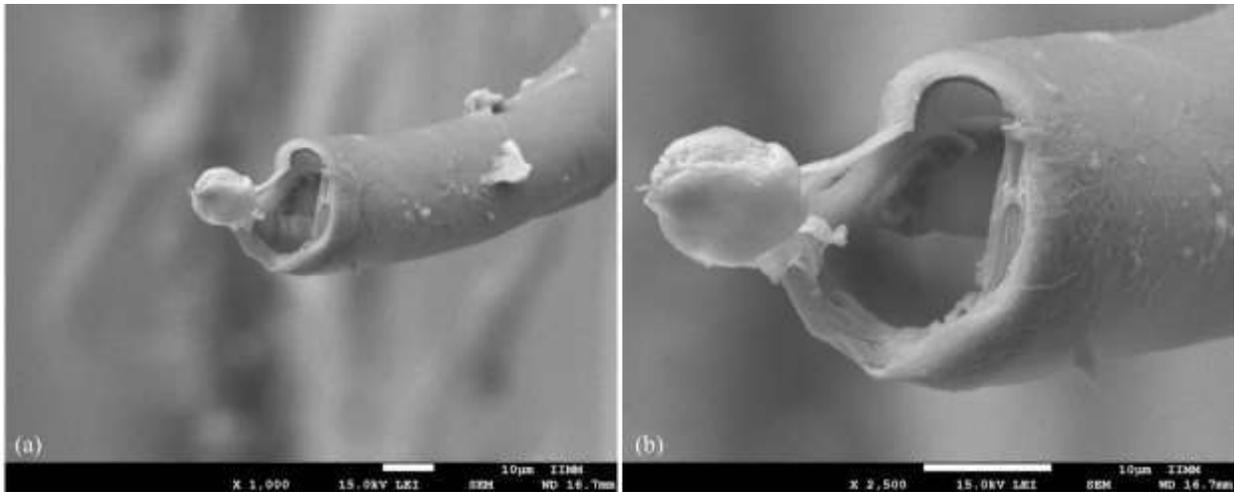
Posteriormente de las reacciones de condensación, y del lavado de la fibra inmersa en el sol de  $\text{TiO}_2$  se obtuvieron fibras *Ceiba* con tonalidad marrón (indicios del recubrimiento), perdiendo su forma dispersa que presentaba anteriormente (figura 4.11a) manteniendo una aglomeración áspera y compacta (figura 4.11b).



**Figura 4.11** fibra *Ceiba* (a) pretratada antes de la inmersión en el sol-gel y (b) después de los procesos de inmersión en el sol de  $\text{TiO}_2$ , lavada y secada.

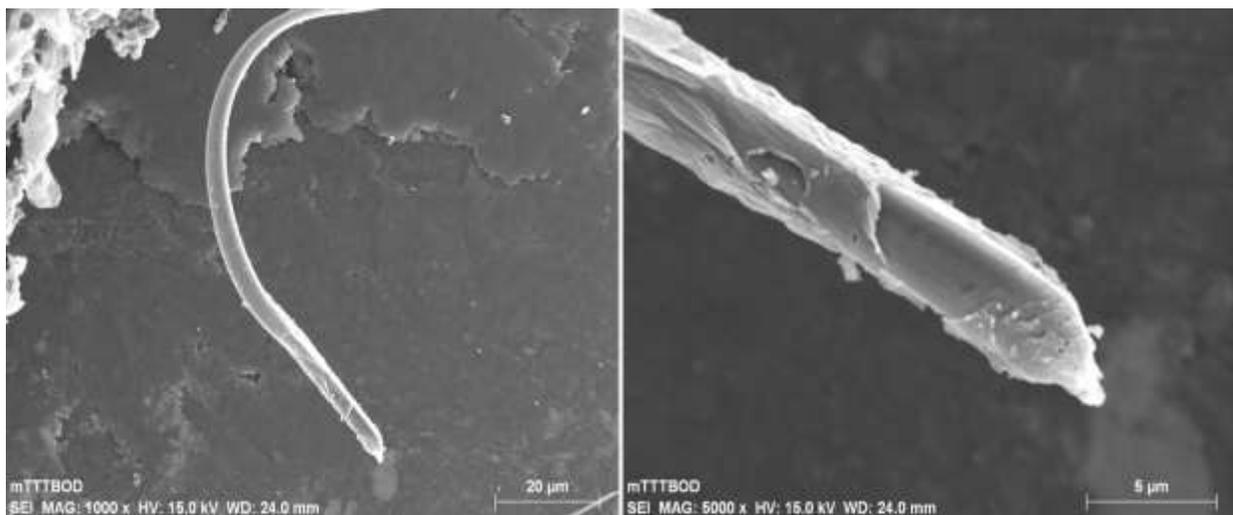
#### **4.7 Análisis morfológico de los microtubos de $\text{TiO}_2$ (SEM)**

La composición de los microtubos obtenidos incluye celulosa y hemicelulosa en su mayoría, que proporciona una buena estabilidad estructural[9]. Como se muestra en la Figura 4.12. Donde la morfología de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  preparados es similar a la estructura tubular de los microtubos de la fibra *Ceiba* originales, con un diámetro promedio de  $30 \mu\text{m}$  y un espesor de pared de  $1$  a  $2 \mu\text{m}$  (figura 4.12a). De la imagen ampliada (figura 4.12b), se encontró que la pared de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  está formada por dos capas con rugosidades bastante diferentes. La pared interna es claramente compacta y lisa, mientras que la pared externa de los microtubos de  $\text{TiO}_2$  está cubierta por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , formando una superficie rugosa en una disposición densa.



**Figura 4.12** Micrografías de la fibra *Ceiba* pretratada, inmersa en sol-gel de titanio antes del sinterizado, (a) magnificación a 1000X y (b) magnificación ampliada a 2500X.

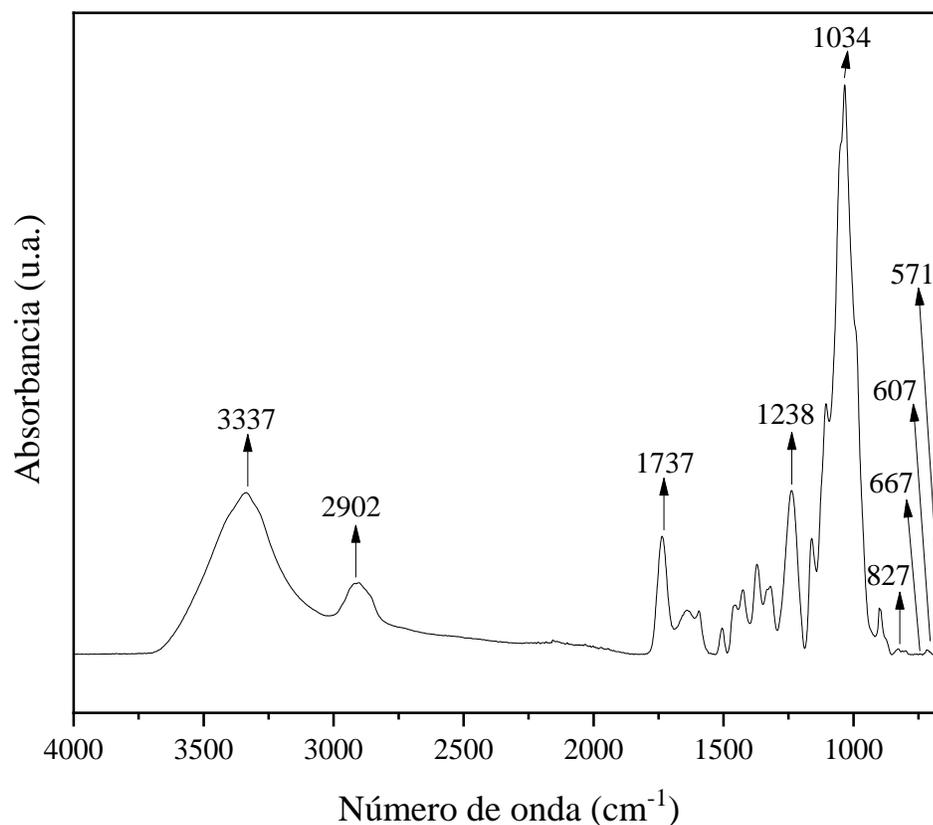
La figura 4.13 se encuentra los  $\mu$ T resultantes del proceso térmico a 500 °C que consiste en una capa inorgánica de dióxido de titanio y un núcleo orgánico de fibra *Ceiba*. El soporte natural se degradó térmicamente, mientras que la capa de dióxido de titanio fue templada simultáneamente para formar un microtubo de  $\text{TiO}_2$ . Un mínimo espesor del recubrimiento de dióxido de titanio fue requerido para proporcionar suficiente recubrimiento para que los microtubos mantuvieran su estructura tubular.



**Figura 4.13** Micrografías de la fibra *Ceiba* pretratada, inmersa en sol-gel de titanio después del sinterizado.

#### 4.8 Análisis de la estructura química de los microtubos de TiO<sub>2</sub> (FTIR)

En la figura 4.14 se encuentra el espectro *FTIR* de la fibra *ceiba* pretratada e inmersa en el sol-gel de TiO<sub>2</sub> antes del templado en la cual se exhiben los picos característicos de la celulosa como se muestra en la figura 4.5 donde los enlaces localizados en las bandas 3343, 2900, 1734-1236 y 3034 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos hidroxilo, metilo, carbonilos y glucosídico respectivamente. Mientras que, en las bandas de 827, 667, 607 y 571 cm<sup>-1</sup> se localizan los grupos característicos del óxido de titanio siendo correspondientes a los grupos Ti-OH, Ti-O para (667 y 607 cm<sup>-1</sup>) y Ti-O-Ti respectivamente.

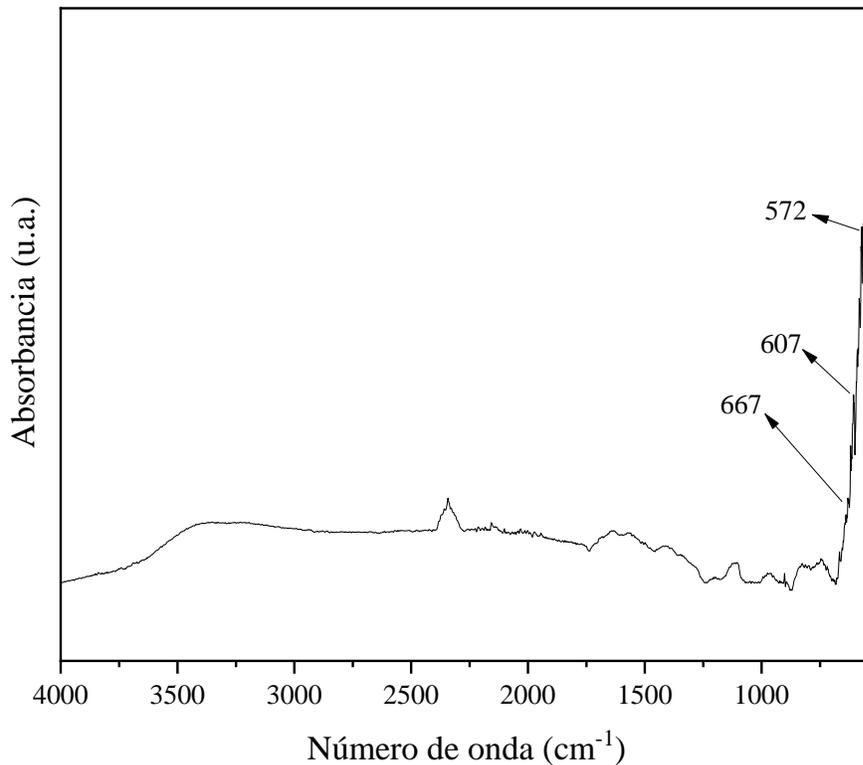


**Figura 4.14 FTIR de la fibra *Ceiba* pretratada inmersa en sol-gel de TiO<sub>2</sub> antes del sinterizado.**

En la figura 4.15 encuentra el espectro *FTIR* de absorción de la fibra tratada con TBT bajo templado de 500 °C en la cual se localizan las bandas correspondientes al dióxido de titanio ubicadas en 667, 607 y 572 cm<sup>-1</sup> respectivamente, lo que confirma la síntesis exitosa del recubrimiento de dióxido de titanio [9, 88], además de esto, señala la usencia de los demás grupos

que componían a la fibra *Ceiba* (figura 4.14) antes del templado los cuales han sido eliminados en su mayoría tras el tratamiento térmico.

Las señales correspondientes a los enlaces de titanio se encuentran en la tabla 4.2.



**Figura 4.15 FTIR de los microtubos de dióxido de titanio después del sinterizado.**

**Tabla 4.2 Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en los microtubos de dióxido de titanio después del sinterizado.**

Grupo funcional	IR Tensiones teórica (cm <sup>-1</sup> )	Tensiones reales (cm <sup>-1</sup> )
Ti-OH	1630 y 820	827
Ti-O	680-480	667 y 607
Ti-O-Ti	550	572

#### 4.9 Análisis térmicos mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

El proceso de descomposición térmica de 30 ° C a 600 ° C del híbrido de fibra de titanio templado anteriormente se muestra en la Figura 4.16. Concerniente al análisis TGA, la pérdida de peso es considerablemente pequeña con respecto a las fibras *Ceiba* pretratadas con clorito de sodio. Esto como resultado de la despolimerización que sufrió la fibra *Ceiba* al ser templada, donde esta pequeña pérdida de peso se puede atribuir a cantidades mínimas de materia orgánica que pudo haber permanecido después del templado. Sin embargo, en la curva DSC se no se encontraron transiciones terminas en el rango de temperaturas analizado, teniendo en cuenta que la temperatura de fusión del TiO<sub>2</sub> es de 1710 °C.

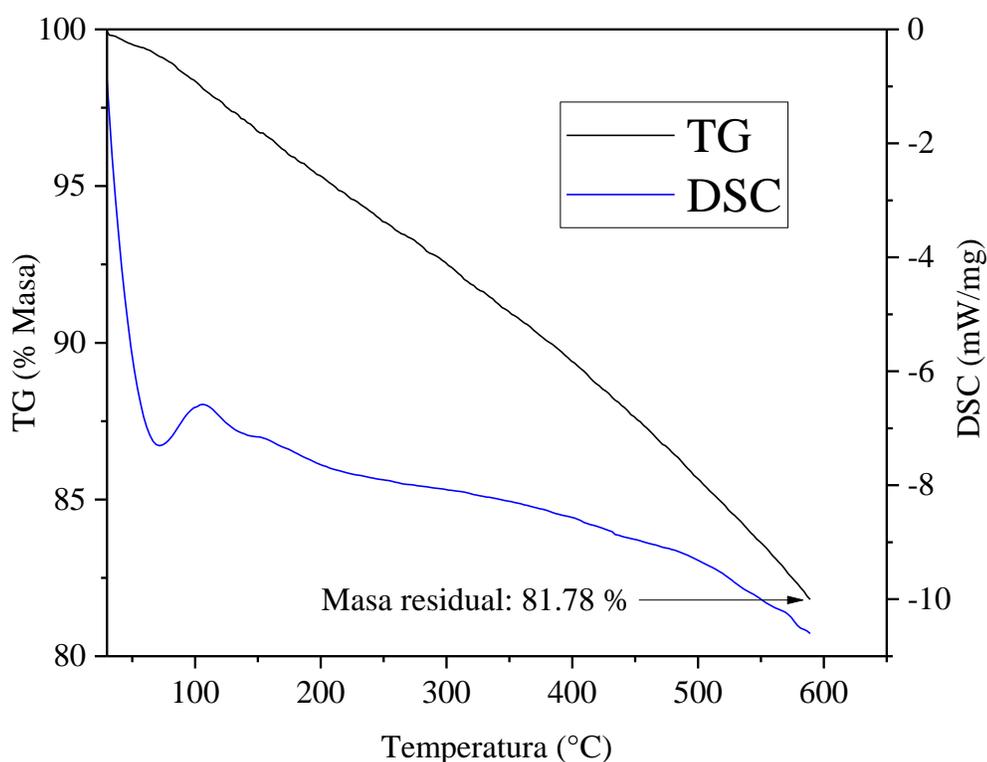


Figura 4.16 TGA-DSC de la fibra *Ceiba* pretratada inmersa en sol-gel de TiO<sub>2</sub> después del sinterizado.

#### 4.10 Análisis Cristalográfico De Los Microtubos De TiO<sub>2</sub> (DRX)

Desde el análisis DRX de los microtubos de TiO<sub>2</sub> (Figura 4.17), podemos ver los picos bien definidos en ángulos de Bragg de 25.3°, 37.7°, 48.0°, 53.8°, 55.0°, 62.6°, 74.0° y

82.6° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (107) y (224) reflexiones de la fase cristalina de anatasa (PDF, COD 7206075), incluyendo una cristalinidad de hasta un 68.9 % de cristalinidad, valor obtenido del software del equipo. Además del Ti y O también se observa una pequeña cantidad de elemento C (carbón) en el ángulo de Bragg en 27.1° y 29.1°, esto se debe a la difusión del elemento C de las paredes de la fibra *Ceiba* través del proceso de calcinación[89].

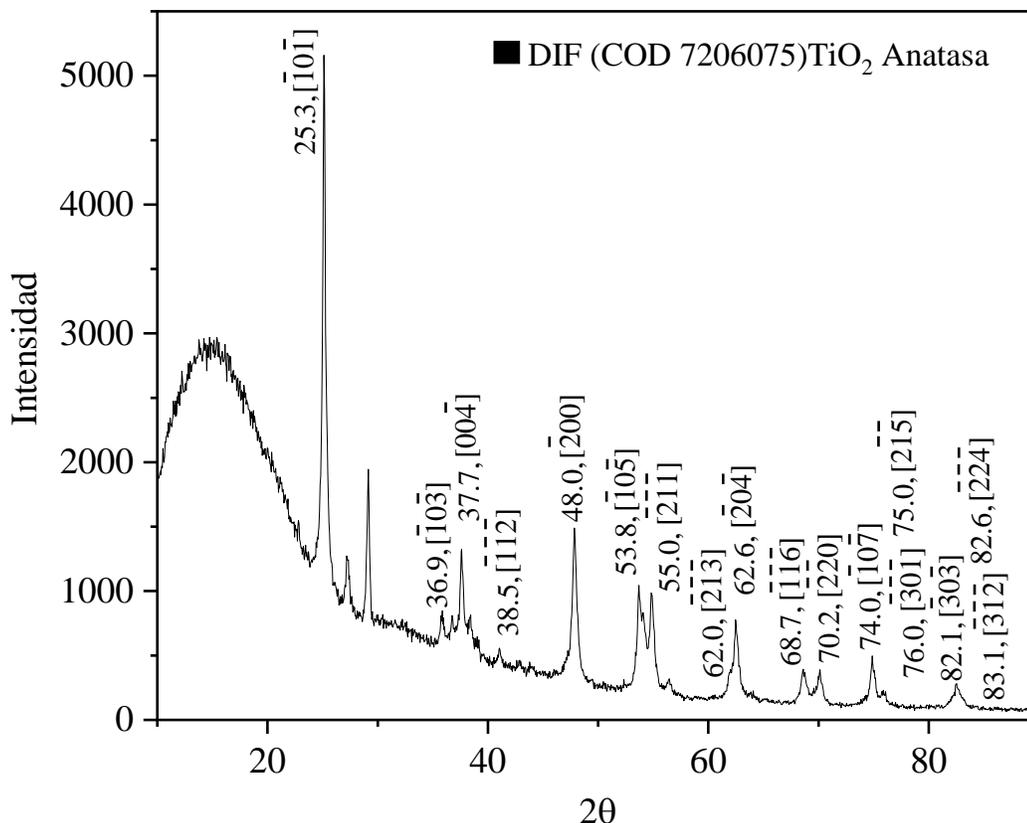


Figura 4.17 DRX de la fibra pretratada inmersa en sol-gel de TiO<sub>2</sub> después del sinterizado.

#### 4.11 Degradación Fotocatalítica Del 4-Clorofenol En Región Ultravioleta (UV).

El análisis fotocatalítico del 4-Clorofenol se realizó en un reactor de cristal de doble fondo, contenido en él la solución del aromático orgánico y el catalizador de óxido de titanio como se muestra en la figura 4.18. Se mantuvieron las condiciones de temperatura constante y oxigenación en exceso bajo agitación vigorosa sobre las cuales se tomó una primera muestra

(tiempo cero) del proceso de fotólisis, así como de los procesos de fotodegradación con los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  para ser analizadas mediante el espectrofotómetro.



**Figura 4.18 Reacción de fotodegradación a tiempo cero.**

Una vez tomada la medición a tiempo cero se encendió la lámpara de luz ultravioleta (UV) (Figura 4.19) para comenzar el proceso fotocatalítico donde se tomaron las siguientes mediciones en un intervalo de 2 horas (120 min.) para obtener un perfil de concentraciones en unidades de absorbancia manométrica (Tabla 4.3) tanto para el proceso de fotólisis como para el proceso de fotodegradación con los catalizadores de óxido de titanio.

**Tabla 4.3 Absorbancias obtenidas antes (tiempo cero) y durante del proceso fotocatalítico.**

Tiempo (min)	Absorbancia (nm)		
	Fotólisis (F)	$\mu\text{TTiO}_2$ ( $\mu\text{T}$ )	$\text{TiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )
0	0.466	0.5165	0.543
10	0.609	0.579	0.591
20	0.646	0.612	0.612
30	0.653	0.5945	0.618
40	0.644	0.552	0.617

60	0.624	0.526	0.59
80	0.606	0.464	0.583
100	0.570	0.4385	0.551
120	0.558	0.349	0.486



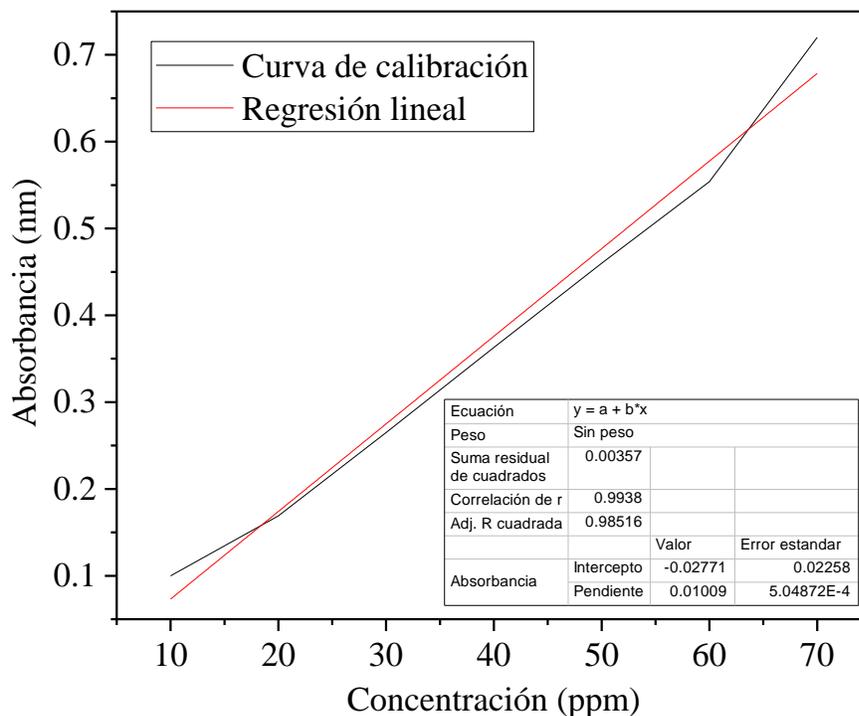
**Figura 4.19 Inicio de la activación fotocatalítica mediante luz ultravioleta (UV).**

Una vez obtenidos los valores de absorbancia para cada uno de los análisis fotodegradativos, se procedió a preparar la curva de calibración “concentración Vs Absorbancia”, (figura 4.20) de donde se obtuvo una ecuación lineal para trasladar los valores de absorbancia de la tabla 4.3 a valores de concentración en ppm.

**Tabla 4.4 Valores calculados en el espectrofotómetro para la curva de calibración “Concentración Vs Absorbancia”.**

Concentración (ppm)	Absorbancia (nm)
10	0.1
20	0.169
30	0.265

40	0.363
50	0.46
60	0.554
70	0.72



**Figura 4.20 Curva de calibración “concentración Vs Absorbancia”.**

A través de la curva de calibración se obtuvo por medio de una regresión lineal, la ecuación 4.1 para trasladar los valores de la tabla 4.3 a valores de concentración.

$$Y = 0.0101 * X - 0.0277 \quad (4.1)$$

Donde:

Y = Absorbancia (nm)

X = Concentración (ppm)

De esta forma se puede despejar la concentración de la ecuación [4.1] y trasladar los valores iniciales de absorbancia a valores de concentración. Véase los valores ajustados a concentración en la tabla 4.5.

Ya ajustados los valores a la ecuación 4.1 se trasladan los valores de absorbancia a valores de concentración (ppm), en cada proceso fotocatalítico para realizar las curvas de degradación fotocatalítica (figura 4.21) y posteriormente su cálculo de conversión (Tabla 4.6).

**Tabla 4.5 Concentraciones obtenidas antes (tiempo cero) y durante del proceso fotocatalítico.**

Tiempo (min)	Fotólisis (F)	Concentración (ppm)				
		$C_0$	$[C_F]/[C_0]$	TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	$C_0$	$[C_{TiO_2}]/[C_0]$
0	48.8811	48.8811	1	56.5049	56.5049	1
10	63.0396		1.2896	61.257		1.0841
20	66.7029		1.3645	63.3366		1.1209
30	67.3960		1.3787	63.9306		1.1314
40	66.5049		1.3605	63.8316		1.1296
60	64.5247		1.3200	61.1584		1.0823
80	62.7425		1.2835	60.4653		1.0700
100	59.1782		1.2106	57.2970		1.0140
120	57.9901		1.1863	50.8613		0.9001

Tiempo (min)	Concentración (ppm)		
	$\mu T TiO_2$ ( $\mu T$ )	$C_0$	$[C_{\mu T}]/[C_0]$
0	53.8811	53.8811	1
10	60.0693		1.1148
20	62.4950		1.1598
30	61.6039		1.1433
40	57.3960		1.0652
60	54.8217		1.0174
80	48.6831		0.9035
100	46.1584		0.8566
120	37.2970		0.6922

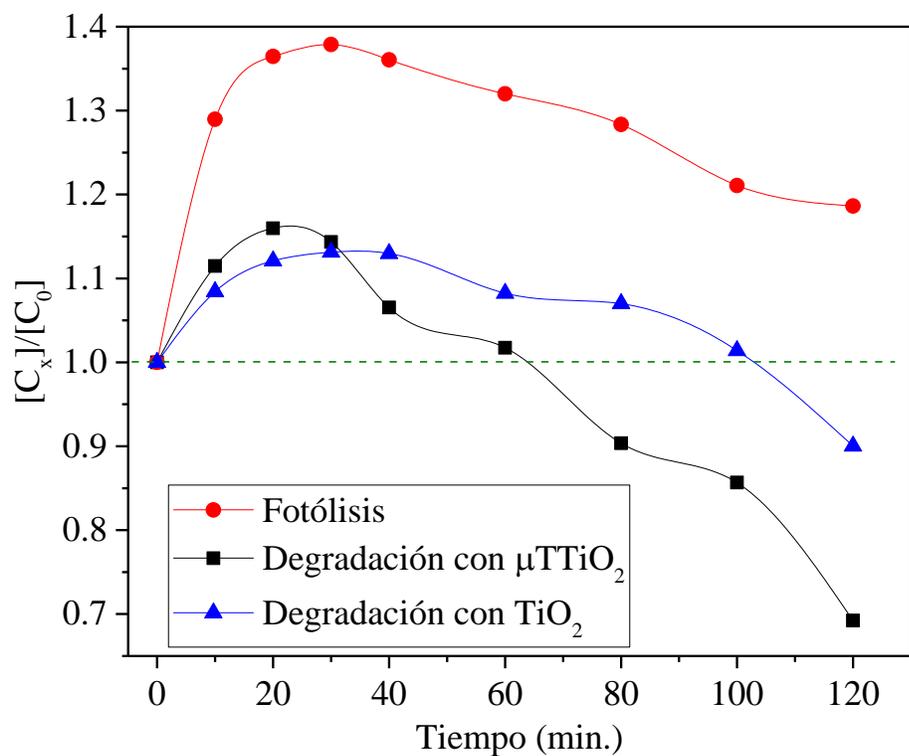


Figura 4.21 Degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol en región ultravioleta (UV).

\*Donde x representa las concentraciones de: fotólisis,  $\mu\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} * 100 \quad (4.2)$$

Tabla 4.6 Porcentaje de degradación fotocatalítica.

Conversión (%)	
$\mu\text{TiO}_2$	30.78
$\text{TiO}_2$	9.99

## CONCLUSIONES

1. Se logró habilitar la funcionalización química de la fibra *Ceiba* a través del pretratamiento donde los compuestos insaturados en las fibras *Ceiba* tuvieron un papel clave en la parcial hidrólisis del sol-gel de titanio.
2. Las caracterizaciones morfológicas y estructurales químicas exhibieron que los microtubos tanto naturales como pretratados conservan la morfología tubular hueca original de las fibras *Ceiba*, así como los grupos funcionales altamente activos para los procesos de hidrólisis y condensación tales como los hidroxilos y carbonilos. Los análisis *TGA-DSC* en la fibra *Ceiba* natural y después del pretratamiento, revelaron las temperaturas de pérdidas de humedad. Por medio del *TGA* estas se encuentran en 80 °C y 86 °C respectivamente, esto denota la ligera resistencia a la temperatura de una fibra más hidrófila por la cantidad de humedad e hidróxidos estructurales contenidos en esta fibra pretratada. También se establecieron las temperaturas de inicio de degradación ubicadas en 263 °C y 252 °C de acuerdo a la fibra *Ceiba* natural y pretratada. En base a los análisis cristalográficos para las fibras *Ceiba* naturales y pretratada se obtuvo un incremento en la cristalinidad de la fibra *Ceiba* pretratada de hasta un 36.8 % así como la manifestación de los ángulos característicos de la celulosa tipo 1.
3. A través de las fibras *Ceiba* pretratadas se obtuvieron los recubiertos esperados por la inmersión en sol-gel de TiO<sub>2</sub> dando origen a microtubos de dióxido de titanio.
4. Se encontraron morfologías tubulares huecas similares a las fibras *Ceiba* pretratadas con diámetros en promedio de 30 μm. Así mismo se ubicaron los enlaces Ti–O y O–Ti–O localizados en 667 – 607 y 572 cm<sup>-1</sup> respectivamente. En cuanto a los análisis térmicos para los microtubos de óxido de titanio, el análisis *TGA* presentó una ligera pérdida de masa dada por trazas orgánicas de los microtubos de fibra *Ceiba*, mientras que en el análisis *DSC* no presentan transiciones térmicas a la temperatura de 600 °C. Una vez templados los microtubos de dióxido de titanio, fue evidente la presencia de la fase anatasa en el plano (101) y de sus demás ángulos característicos de la estructura tetragonal del titanio en la fase mencionada con un 68.9 % de cristalinidad.
5. Mientras que en el análisis de la degradación fotocatalítica del 4-Clorofenol realizado a condición ambiente, se encontró bajo estos parámetros como estándar para ambas pruebas

de manera sobresaliente una mayor degradación por parte de los microtubos de dióxido de titanio ( $\mu\text{TTiO}_2$ ) con hasta un 30 % de conversión en un lapso de 120 minutos en comparación con el óxido de titanio en polvo ( $\text{TiO}_2$ ) que presentó una conversión de un 10 % aproximadamente.

Este estudio ilustró la utilidad de la novedosa ruta de inmersión en sol-gel como alternativa ecológica a los métodos químicos sintéticos convencionales para los microtubos de  $\text{TiO}_2$ , lo que garantiza que los materiales producidos sean ecológicos y económicos con excelentes propiedades.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez, M.G.A., *Estudio sobre la obtención de óxidos de manganeso y dióxido de titanio en estructuras orientadas al tratamiento de agua*, in *Ingeniería ambiental*. 2010, Cideteq: Centro De Investigación Y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica. p. 79.
2. Gobas, F.A.P.C., X. Zhang, and R. Wells, *Gastrointestinal magnification: the mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals*. *Environmental Science & Technology*, 1993. **27**(13): p. 2855-2863.
3. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *Water Research*, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
4. Sonawane, R.S., S.G. Hegde, and M.K. Dongare, *Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating*. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. **77**(3): p. 744-750.
5. Colmenares, J.C., R.S. Varma, and P. Lisowski, *Sustainable hybrid photocatalysts: titania immobilized on carbon materials derived from renewable and biodegradable resources*. *Green Chemistry*, 2016. **18**(21): p. 5736-5750.
6. Lisowski, P., et al., *Novel biomass-derived hybrid TiO<sub>2</sub>/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO<sub>2</sub> bonding to carbon matrix*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018.
7. Lisowski, P., et al., *Dual Functionality of TiO<sub>2</sub>/Biochar Hybrid Materials: Photocatalytic Phenol Degradation in the Liquid Phase and Selective Oxidation of Methanol in the Gas Phase*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**(7): p. 6274-6287.

8. Lisowski, P., et al., *Design and Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Lignocellulosic Carbon Materials: Relevance of Low-temperature Sonocrystallization to Photocatalysts Performance*. ChemCatChem, 2018. **10**(16): p. 3469-3480.
9. Yang, L., et al., *Natural fiber templated TiO<sub>2</sub> microtubes via a double soaking sol-gel route and their photocatalytic performance*. Applied Surface Science, 2017. **420**: p. 346-354.
10. Yu, J., et al., *Photocatalytic Activity and Characterization of the Sol-Gel Derived Pb-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002. **24**(1): p. 39-48.
11. Karnan, T. and S.A.S. Selvakumar, *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (Nephelium lappaceumL.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye*. Journal of Molecular Structure, 2016. **1125**: p. 358-365.
12. Elango, G., et al., *Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **145**: p. 176-180.
13. Cai, L., Q. Long, and C. Yin, *Synthesis and characterization of high photocatalytic activity and stable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> fibers for photocatalytic degradation of black liquor*. Applied Surface Science, 2014. **319**: p. 60-67.
14. Fibrenamics. *Fibras Naturales*. 2017; Available from: <https://www.web.fibrenamics.com/es/conocimiento/las-fibras/fibras-naturales/>.
15. Tianchi Wang, Q.Y., Jian Kong, Chingping Wong, *Synthesis and heat-insulating properties of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> hollow fibers derived from a ceiba template*. Ceramics International, 2017. **43** p. 9296–9302.
16. Juan Martínez Cruz, N.P.N. *Conoce a la pochota (Ceiba aesculifolia)*. 2014; Available from: <https://ecojardinunam.wordpress.com/creditos/>.

17. Hyun Kang, P., et al., *Preparation and Characterization of Glycidyl Methacrylate (GMA) Grafted Kapok Fiber by Using Radiation Induced-grafting Technique*. Vol. 13. 2007. 956-958.
18. Jr, L.G.W., *Química Orgánica* 5° ed. 2004. 1296.
19. textoscientificos.com. *CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS*. 2013; Available from: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/clasificacion>.
20. Che, G., *Microsoft Word - CURSO Química de polimeros ANGELICA.doc*. 2004: p. 148.
21. Barrón, E.U., *Estructura, propiedades y aplicaciones*, in *Polímeros*, Limusa, Editor. 1989: México, C.D.
22. Bahar, E., et al., *Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(4): p. 2882-2889.
23. Ruben Tino Ramos, *Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de vidrio*. Cimbra, 2010: p. 42-52.
24. Nur, M. and T. Vasiljevic, *Can natural polymers assist in delivering insulin orally?* *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017. **103**(Supplement C): p. 889-901.
25. Kim, E.-H., et al., *Photo-reactive natural polymer derivatives for medical application*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. **54**(Supplement C): p. 1-13.
26. Varghese, A.M. and V. Mittal, *Polymer composites with functionalized natural fibers A2 - Shimpi, Navinchandra Gopal*. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*. 2018: Woodhead Publishing. 157-186.

27. química, E.e.i. *Historia de las Fibras Sintéticas*. 1978; Available from: <http://www.ssecoconsulting.com/ingenieriacutea-quiaceutemica-historia-de-las-fibras-sinteacuteticas.html>.
28. Dr. Juan Rita, D.X.F.U.d.B., Dr. Gonzalo Mateo. Jardín Botánico de Valencia. *Malvaceae*. 2007; Available from: <http://herbarivirtual.uib.es/cas-ub/familia/2497.html>.
29. asturnatura.com. *Malvaceae*. 2017; Available from: <https://www.asturnatura.com/familia/malvaceae.html>.
30. Digital, F. *Ceiba aesculifolia*. 2010; Available from: [http://www.cicy.mx/Sitios/flora%20digital/ficha\\_virtual.php?especie=1744](http://www.cicy.mx/Sitios/flora%20digital/ficha_virtual.php?especie=1744).
31. Mohamed, M.A., et al., *Physicochemical characterization of cellulose nanocrystal and nanoporous self-assembled CNC membrane derived from Ceiba pentandra*. *Carbohydrate Polymers*, 2017. **157**: p. 1892-1902.
32. Diego Pérez, N., Gómez Campos, Armando, *Flora de Guerrero*. *Flora de Guerrero*, 2013. **54**: p. 34.
33. Nuñez, U.C., *Análisis Morfológico Y Estructural De La Fibra Ceiba Aesculifolia*. Tesis, 2018. **1**: p. 49.
34. Abidi, N., L. Cabrales, and C.H. Haigler, *Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy*. *Carbohydrate Polymers*, 2014. **100**: p. 9-16.
35. : Mabrouk Maache, A.B., Salah and F.S. Amroune, Alain Dufresne, *Characterization of a novel natural cellulosic fiber from Juncus effusus L*. *Carbohydrate Polymers*, 2017. **171**: p. 10.

36. Yang, H., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
37. Naduparambath, S., et al., *Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells*. Carbohydrate Polymers, 2018. **180**: p. 13-20.
38. Deng, D., et al., *Using Collagen Fiber as a Template to Synthesize Hierarchical Mesoporous Alumina Fiber*. Langmuir, 2008. **24**(2): p. 368-370.
39. Schnur, J.M., *Lipid Tubules: A Paradigm for Molecularly Engineered Structures*. Science, 1993. **262**(5140): p. 1669.
40. CJ Brinker, G.W.S., *Sol - Gel Science*, ed. P. Académica. 1990, Boston San Diego Academic Press Limited.
41. Brinker, C.J., et al., *Fundamentals of sol-gel dip coating*. Thin Solid Films, 1991. **201**(1): p. 97-108.
42. Chrysicopoulou, P., et al., *Optical properties of very thin (<100 nm) sol-gel TiO<sub>2</sub> films*. Thin Solid Films, 1998. **323**(1): p. 188-193.
43. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *CHAPTER 4 - Particulate Sols and Gels*, in *Sol-Gel Science*, C.J. Brinker and G.W. Scherer, Editors. 1990, Academic Press: San Diego. p. 234-301.
44. Guzmán, A.M., et al., *Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2007. **31**: p. 529-536.
45. Wen, J. and G.L. Wilkes, *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(8): p. 1667-1681.
46. Wang, D. and G.P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(4): p. 327-338.

47. F. Ruiz, J.A.d.I.C.-M.y.P.V.G., *Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel*. REVISTA MEXICANA DE FÍSICA, 1999. **45**(5): p. 472-479.
48. Liu, N., et al., *A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications*. Catalysis Today, 2014. **225**: p. 34-51.
49. Nazeri, A., P.P. Trzaskoma-Paulette, and D. Bauer, *Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997. **10**(3): p. 317-331.
50. Meng, X., et al., *Fabrication of Free Standing Anodic Titanium Oxide Membranes with Clean Surface Using Recycling Process*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(7): p. 4259-4265.
51. Lee, S., et al., *Crystallographically preferred oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient photovoltaic energy conversion*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7989-7995.
52. Varghese, O.K., et al., *Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure*. Advanced Materials, 2003. **15**(7-8): p. 624-627.
53. Zhang, X., et al., *TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Sensor for Detecting the SF<sub>6</sub> Decomposition Product SO<sub>2</sub>*. Sensors, 2012. **12**(3).
54. Qiu, J., et al., *Coaxial multi-shelled TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye sensitized solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(8): p. 3549-3554.
55. Varghese, O.K., et al., *High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels*. Nano Letters, 2009. **9**(2): p. 731-737.

56. Kaplan, R., et al., *Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 465-474.
57. Valeeva, A.A., et al., *Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **796**: p. 293-299.
58. Poudel, B., et al., *Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1935-1940.
59. Ocho, Y., et al., *Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechin*. Vol. 3. 2009. 931-937.
60. Ibrahim, A., W. Mekprasart, and W. Pecharapa, *Immobilized Anatase/Rutile Mixed Phase Titanium Dioxide on Glass Beads Prepared via Dip Coating Technique*. J Nanosci Nanotechnol, 2019. **19**(7): p. 4072-4077.
61. Dambournet, D., I. Belharouak, and K. Amine, *Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1173-1179.
62. Reyes-Coronado, D., et al., *Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile*. Nanotechnology, 2008. **19**(14): p. 145605.
63. Djellabi, R., et al., *Carbonaceous biomass-titania composites with TiOC bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light*. Chemical Engineering Journal, 2019. **366**: p. 172-180.
64. Su, C., B.Y. Hong, and C.M. Tseng, *Sol-Gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide*. Vol. 96. 2004. 119-126.

65. Wu, C.-Y., et al., *Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel spin coating*. Applied Surface Science, 2013. **280**: p. 737-744.
66. Marien, C.B.D., et al., *TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **194**: p. 1-6.
67. Service, R.F., *American Chemical Society meeting. Nanomaterials show signs of toxicity*. Science, 2003. **300**(5617): p. 243.
68. Zhang, X.-y., et al., *Facile fabrication of large scale microtubes with a natural template — Kapok fiber*. Chinese Journal of Polymer Science, 2010. **28**(5): p. 841-847.
69. Han, C.-C., J.-T. Lee, and H. Chang, *Thermal Annealing Effects on Structure and Morphology of Micrometer-Sized Carbon Tubes*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(11): p. 4180-4186.
70. Mitsuhashi, K., et al., *Synthesis of microtubes with a surface of "house of cards" structure via needlelike particles and control of their pore size*. Langmuir, 2005. **21**(8): p. 3659-63.
71. Kasuga, T., et al., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
72. Hwang, K.-J., et al., *Synthesis and characterization of hollow TiO<sub>2</sub> fibers using Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok) as a natural template*. Materials Letters, 2014. **115**: p. 265-267.
73. Boury, B., et al., *Non-hydrolytic synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanostructures using natural cellulosic materials as both oxygen donors and templates*. New Journal of Chemistry, 2012. **36**(11): p. 2196-2200.

74. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chemical Reviews, 2007. **107**(7): p. 2891-2959.
75. Fang, D., et al., *High-density NiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes synthesized through sol-gel method using well-ordered TiO<sub>2</sub> membranes as template*. Vol. 498. 2010. 37-41.
76. Miao, Z., et al., *Electrochemically Induced Sol-Gel Preparation of Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanowires*. Nano Letters, 2002. **2**(7): p. 717-720.
77. Chen, Q. and D. Xu, *Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6310-6314.
78. George, S., et al., *Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO<sub>2</sub> for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(29): p. 11270-11278.
79. Zheng, Y., et al., *Research and application of kapok fiber as an absorbing material: A mini review*. Journal of Environmental Sciences, 2015. **27**: p. 21-32.
80. Oh, S.Y., et al., *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. Carbohydrate research, 2005. **340**(15): p. 2376-2391.
81. CeibapentandraMohamad Azuwa Mohameda, b., W.N. W. Sallehb,\*, Juhana Jaafarb, A.F. Ismailb,Muhazri Abd Mutalibb,c, Abu Bakar Mohamada, M.F. M. Zaind, Nor Asikin Awangb,Zul Adlan Mohd Hire, *Physicochemical characterization of cellulose nanocrystal andnanoporous self-assembled CNC membrane derived from Ceibapentandra*. Carbohydrate Polymers, 2017. **157**: p. 11.
82. Hernandez, L. *Enlace*. 2012; Available from: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/MEE\\_tablas\\_IR\\_33818.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/MEE_tablas_IR_33818.pdf).

83. Fernando de Jesús Amézquita López, D.M.O. *Interpretación de espectros en la región infrarroja*. 2013; Available from: <http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Apendices%20IR.pdf>.
84. Yeoup Chung, B., *Adsorption of Heavy Metal Ions onto Chemically Oxidized Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (Kapok) Fibers*. Vol. 51. 2008. 28-35.
85. Kouadri, I. and H. Satha, *Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from Citrullus colocynthis seeds*. Industrial Crops and Products, 2018. **124**: p. 787-796.
86. Yue, Y., et al., *Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation*. Carbohydrate Polymers, 2015. **133**: p. 438-447.
87. Meng, F., et al., *Preparation and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue*. Composites Part B: Engineering, 2018.
88. Al-Amin, M., et al., *Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide*. Vol. 2. 2016. 14-21.
89. Yang, Y., et al., *A direct charger transfer from interface to surface for the highly efficient spatial separation of electrons and holes: The construction of Ti-C bonded interfaces in TiO<sub>2</sub>-C composite as a touchstone for photocatalytic water splitting*. Nano Energy, 2017. **33**: p. 29-36.

## APÉNDICES

### EQUIPOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Equipo de Espectroscopia Electrónica de Barrido  
(*SEM*).

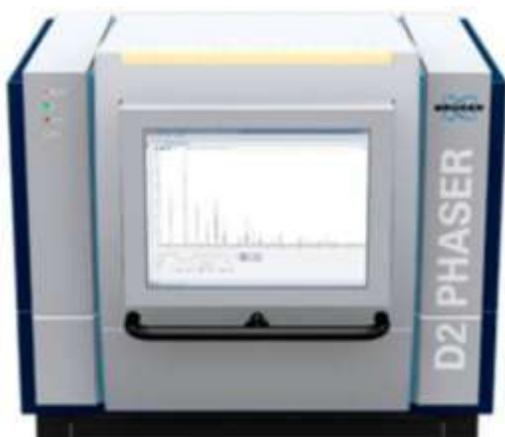
Equipo de Espectroscopia Infrarroja por  
Transformada de Fourier (*FTIR*).

Equipo de Análisis Termogravimétrico  
(*TGA-DSC*).

Equipo de Tratamiento Térmico a vacío.



Equipo de Difracción de Rayos X (DRX).



Equipo de Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS)



## ANEXOS

Pattern: COD 7206075 Radiation: 1.54060 Quality: Quality Unknown

Formula		O2 Ti		d	2θ	I fix	h	k	l
Name				3.51720	25.302	999	-1	0	-1
Name (mineral)		Anatase		2.43170	36.936	67	-1	0	-3
Name (common)				2.37990	37.770	210	0	0	-4
				2.33290	38.561	66	-1	-1	-2
				1.89250	48.036	271	-2	0	0
				1.70090	53.857	168	-1	0	-5
Lattice:		Tetragonal		1.66660	55.058	162	-2	-1	-1
S.G.:		I 41/a m d (141)		1.49350	62.098	27	-2	-1	-3
				1.48130	62.667	131	-2	0	-4
				1.36480	68.722	49	-1	-1	-6
Mol. weight =				1.33820	70.287	60	-2	-2	0
Volume [CD] =		136.38		1.27980	74.011	4	-1	0	-7
Dx =				1.26500	75.025	90	-2	-1	-5
Dm =				1.25070	76.034	24	-3	0	-1
I/cor =		5.240		1.18990	80.686	4	0	0	-8
a =	3.78500	Z =	4	1.17240	82.147	6	-3	0	-3
c =	9.51960			1.16640	82.662	46	-2	-2	-4
a/b =	1.00000			1.16080	83.149	15	-3	-1	-2
c/b =	2.51509			1.06020	93.198	6	-2	-1	-7
				1.05170	94.181	21	-3	0	-5
Temperature of data collection: 298.00 K:				1.04340	95.167	24	-3	-2	-1
				1.01870	98.253	18	-1	0	-9
				1.00740	99.750	11	-2	0	-8
Primary Reference									
Rezaee Masih, Mousavi Khoie Seyyed Mohammad, Liu Kun Hua, "The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO2: An XRD and Raman spectroscopy investigation", CrystEngComm 13(16) (2011) 5055.									
Wavelength	1.54060	Filter:	Not specified						
SS/FOM:		d-spacing:							