



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2
Y SU APLICACIÓN EN LA FOTODEGRADACION
DE AZUL DE METILENO Y DE LIGNINA”**

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

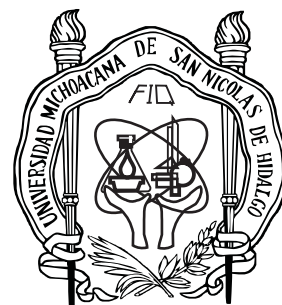
PRESENTAN:

**IVONNE EDITH MURILLO SÁNCHEZ
ITZIA YURITZI ALCALÁ OLVERA**

ASESOR

Dr. J. RICARDO RANGEL SEGURA

MORELIA, MICHOACÁN ABRIL 2011



ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
ÍNDICE DE GRÁFICAS	
AGRADECIMIENTOS.	X
GLOSARIO.	XIV
RESUMEN.	1
CAPITULO I	2
INTRODUCCIÓN.	2
GENERALIDADES.	9
1.1Procesos de oxidación avanzada (POA’S).	9
1.1.1Ventajas de los procesos de oxidación avanzada (POA’S).	10
1.2Reacciones de fotocátalisis con semiconductores y la	
importancia del GAP.	10
1.3Dióxido de titanio.	16
1.4ANTECEDENTES.	17
1.5JUSTIFICACIÓN.	21
1.6HIPÓTESIS.	21
1.7OBJETIVOS.	21
1.7.1Objetivo General.	21
1.7.2Objetivos Particulares.	21
CAPITULO II	23
METODOLOGÍA.	23
2.1Síntesis de TiO₂ por el método sol-gel.	23
2.2Síntesis de tio₂ por el método hidrotérmico.	24
2.2.1Síntesis de nanoestructuras.	24

2.3Diseño factorial.	25
2.3.1Error estándar.	28
2.4Caracterización del TiO₂.	28
2.4.1Microscopia de Barrido (SEM).	28
2.4.2Difracción de Rayos X (XRD).	30
2.4.3Área superficial por el método Braunauer-Emmett-Teller (BET).	32
2.4.4Banda Prohibida: GAP.	34
2.5Pruebas de fotodegradación.	35
2.5.1Azul de Metileno.	35
2.5.2Lignina.	36
2.6Caracterización de efluente en industria papelera.	37
 CAPITULO III	 40
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	40
3.1Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).	41
3.1.1Formación de Nanoestructuras de Óxido de Titanio. . .	41
3.2.1Microanálisis de los catalizadores mediante SEM.	47
3.3Identificación de especies mediante Difracción De Rayos X (XRD).	48
3.4Medición del área superficial mediante el método BET.	49
3.4.1Análisis de Área Superficial.	50
3.5Medición de la banda prohibida: GAP.	52
3.6Evaluación de la actividad fotocatalítica de los compuestos de TiO₂.	54
3.6.1Actividad Fotocatalítica.	57
3.6.2Cinética de la Reacción.	64
3.6.3Análisis estadístico del Azul de metileno y la Lignina. .	65
Discusión General.	68
 CONCLUSIONES.	 72

REFERENCIAS.	75
APÉNDICES	
Apéndice A.	78
Cálculos para la determinación del Área Superficial.	76
Apéndice B.	79
Cálculos para la medición de la Banda Prohibida GAP.	79
Apéndice C.	82
Cálculos para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los	
compuestos de TiO₂.	82
C.1 Actividad Fotocatalítica:	
Azul de Metileno.	83
Lignina Artificial.	87
Actividad fotocatalítica del efluente en industria papelera. .	89
Réplicas Experimentales.	90
C.2 Cinética de la Reacción.	92
Apéndice D.	
Caracterización de efluente en industria papelera.	96
D.1 Determinación de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅). ...	96
D.2 Determinación de Demanda química de oxígeno (DQO).	98
D.3 Determinación de Sólidos Suspendedos Totales	
y Sedimentables..	100
D.4 Potencial de Hidrógeno (pH).	101
D.5 Determinación de Color.	102
D.6 Cantidad de Lignina.	103

Apéndice E

Tarjeta de análisis de difracción de Rayos X (XRD).	104
--	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Valores elegidos para las variables en estudio.	26
Tabla 2.2	Matriz de diseño factorial original.	27
Tabla 2.3	Matriz de diseño.	28
Tabla 3.1	Diseño factorial 2³.	40
Tabla 3.2	Área Superficial Específica de los nanotubos.	50
Tabla 3.3	Efectos estimados para el área.	51
Tabla 3.4	Determinación de los valores de la brecha de energía para los diferentes catalizadores.	54
Tabla 3.5	Caracterización del efluente.	56
Tabla 3.6	Resultados comparativos en términos de Actividad Fotocatalítica (AM).	59
Tabla 3.7	Resultados comparativos en términos de Actividad Fotocatalítica (Lignina).	60
Tabla 3.8	Catalizadores para el azul de metileno (AM).	60
Tabla 3.9	Catalizadores para la lignina.	60
Tabla 3.10	Resultados finales expresados en porcentaje para la degradación de color y DQO de la lignina.	64
Tabla 3.11	Efectos estimados para el Azul de Metileno.	65
Tabla 3.12	Efectos estimados para la Lignina.	67
Tabla A1.	Condiciones de trabajo del equipo Quantachromb.	78
Tabla A2.	Medición del Área superficial Total y Específica del TiO₂. . .	79
Tabla C1.	Datos para la curva de Calibración.	82
Tabla C2.	Datos para la curva de Calibración para la Lignina.	82
Tabla C3.	Actividad fotocatalítica del catalizador 1 nanoestructurado de TiO₂.	83
Tabla C4.	Actividad fotocatalítica del catalizador 2	

	nanoestructurado de TiO_2	83
Tabla C5.	Actividad fotocatalítica del catalizador 3	
	nanoestructurado de TiO_2	84
Tabla C6.	Actividad fotocatalítica del catalizador 4	
	nanoestructurado de TiO_2	84
Tabla C7.	Actividad fotocatalítica del catalizador 5	
	nanoestructurado de TiO_2	85
Tabla C8.	Actividad fotocatalítica del catalizador 6	
	nanoestructurado de TiO_2	85
Tabla C9.	Actividad fotocatalítica del catalizador 7	
	nanoestructurado de TiO_2	86
Tabla C10.	Actividad fotocatalítica del catalizador 8	
	nanoestructurado de TiO_2	86
Tabla C11.	Actividad fotocatalítica del catalizador 1	
	nanoestructurado de TiO_2	87
Tabla C12.	Actividad fotocatalítica del catalizador 2	
	nanoestructurado de TiO_2	87
Tabla C13.	Actividad fotocatalítica del catalizador 3	
	nanoestructurado de TiO_2	87
Tabla C14.	Actividad fotocatalítica del catalizador 4	
	nanoestructurado de TiO_2	87
Tabla C15.	Actividad fotocatalítica del catalizador 5	
	nanoestructurada de TiO_2	88
Tabla C16.	Actividad fotocatalítica del catalizador 6	
	nanoestructurado de TiO_2	88
Tabla C17.	Actividad fotocatalítica del catalizador 7	
	nanoestructurado de TiO_2	89
Tabla C18.	Actividad fotocatalítica del catalizador 8	
	nanoestructurado de TiO_2	89
Tabla C19.	Actividad fotocatalítica del Efluente en Industria	
	Papelera con catalizador 4.	90

Tabla C20.	Actividad fotocatalítica del Efluente en Industria	
	Papelera con catalizador 3.	90
Tabla C21.	Replica experimental catalizador 5 para AM.	90
Tabla C22.	Replica experimental catalizador 6 para AM.	91
Tabla C23.	Replica experimental catalizador 7 para AM.	91
Tabla C24.	Replica experimental catalizador 4 para la Lignina.	91
Tabla C25.	Replica experimental catalizador 3 para la Lignina.	92
Tabla C26.	Datos obtenidos experimentalmente.	93
Tabla C27.	Datos de conversión obtenidos para cada orden	
	de reacción.	94
Tabla C28.	Origin Lab para evaluación de pendientes.	95
Tabla D1.	Resultados de la determinación de DBO₅.	97
Tabla D2.	Volumen gastado de solución por % de dilución	
	de efluente.	98
Tabla E1.	Tarjeta de análisis de difracción de Rayos X (XRD).	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Equilibrio natural.	2
Fig. 1.2	Contaminación del agua.	3
Fig. 1.3	Emisión de contaminantes por industrias.	4
Fig. 1.4	Efluente por industria.	5
Fig. 1.5	Estructura del Azul de metileno.	6
Fig. 1.6	(a) Estructura de la lignina y (b) Distribución de la lignina	
	y los componentes de la madera.	8
Fig. 1.7	Absorción de radiación UV en TiO₂.	12
Fig. 1.8	Banda de Energía Prohibida en Partícula de TiO₂.	13
Fig. 1.9	Esquema de la formación de bandas del semiconductor.	14
Fig. 1.10	Procesos ocurridos en una partícula de un semiconductor.	15
Fig. 1.11	Estructura cristalina del TiO₂ en sus fases anatasa	

	y rutilo.	16
Fig.1.12	Régimen general de la formación y transformación de los nanotubos	19
Fig. 2.1	Diagrama de Flujo de la Metodología.	23
Fig. 2.2.	Síntesis de TiO_2 por el método sol-gel.	24
Fig. 2.3	Preparación y síntesis de los nanotubos.	25
Fig. 2.4	Microscopio Electrónico de Barrido.	29
Fig. 2.5	Difracción de ondas constructivas y destructivas.	30
Fig. 2.6	Esquema del fenómeno de difracción de rayos X por reflexión donde se representa la longitud de onda de la radiación.	31
Fig. 2.7	Difractómetro de Rayos.	31
Fig. 2.8	Determinación del área superficial.	34
Fig. 2.9	Material y equipo utilizado para la brecha de energía.	34
Fig. 2.10	Secuencia para el desarrollo del experimento para determinar las curvas de fotodegradación.	36
Fig. 2.11	Preparación de la Lignina a 10 ppm.	37
Fig.2.12	Determinación de DBO_5	97
Fig. 2.13	Determinación de DQO.	99
Fig. 2.14	Determinación de Sólidos Sedimentables..	100
Fig. 2.15	Determinación de Sólidos Suspendidos Totales.	101
Fig. 2.16	Determinación de pH.	102
Fig. 2.17	Medición del Color.	103
Fig. 3.1	Catalizador de TiO_2 obtenido a partir del isopropóxido de titanio.	41
Fig.3.2	Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 120 °C, 30h y concentración 7M de NaOH.	42
Fig.3.3	Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 120 °C, 30h y concentración 5M de NaOH.	43
Fig.3.4	Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 150 °C, 30h y concentración 5 M de NaOH.	43

Fig. 3.5	Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 150 °C, 30h y concentración 7M de NaOH.	44
Fig. 3.6	Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 120 °C, 72 h y concentración 7 M de NaOH.	45
Figura 3.7	Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 120 °C, 72 h y concentración 5 M de NaOH.	46
Figura 3.8	Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 150 °C, 72 h y concentración 7 M de NaOH.	46
Figura 3.9	Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 150 °C, 72 h y concentración 5 M de NaOH.	47

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica 3.1	Microanálisis SEM catalizador de TiO₂ obtenido a partir del isopropóxido de titanio.	48
Gráfica 3.2	Difractograma de nanocatalizadores sintetizados por método Hidrotérmico.	49
Gráfica 3.3	Efectos principales para el área.	52
Gráfica 3.4	Interacción para el área.	52
Gráfica 3.5	Curvas para la medición de la Brecha de Energía para cada catalizador.	53
Gráfica 3.6	Curva De Calibración para el Azul de Metileno.	55
Gráfica 3.7	Curva de Calibración Lignina.	55
Gráfica 3.8	Actividad Fotocatalítica Tiempo vs Degradación (AM).	57
Gráfica 3.8-A	Réplica de la actividad fotocatalítica para el azul de metileno.	58
Gráfica 3.9	Actividad Fotocatalítica Tiempo vs % Degradación (Lignina).	58
Gráfica 3.9-A	Réplica de la actividad fotocatalítica para la lignina de la papelera.	59

Gráfica 3.10	Actividad Fotocatalítica para la lignina (Color UPt/Co) empleando el catalizador No.3.	62
Gráfica 3.11	Actividad Fotocatalítica para la lignina (DQO) empleando el catalizador No.3.	62
Gráfica 3.12	Actividad Fotocatalítica para la lignina (Color UPt/Co) empleando el catalizador No. 4.	63
Gráfica 3.13	Actividad Fotocatalítica para la lignina (DQO) Empleando el catalizador No.4.	63
Gráfica 3.14	Efectos principales para Azul de Metileno.	66
Gráfica 3.15	Interacciones para el azul de metileno.	66
Gráfica 3.16	Efectos principales para la Lignina.	67
Gráfica 3.17	Gráfico de interacciones para la lignina.	68
Gráfica B1	Valor del GAP para TiO₂.	81
Gráfica C1	Gráficos de conversión como función del tiempo para orden cero, primer orden, segundo orden y tercer orden.	94

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a las instituciones, empresas y académicos que fueron de gran ayuda para la realización de este proyecto de Tesis:

Instituciones

- La **Facultad de Ingeniería Química**, por la aceptación del Tema de Tesis en forma conjunta.
- A la **División del Posgrado de Ingeniería Química**, por haber prestado las instalaciones para llevar a cabo la experimentación.
- Al **Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología (COECyT)** por el apoyo de Beca para la realización de la tesis.

Empresas

- Al **Grupo paplero Scribe**, por su gran interés por llevar a cabo las investigaciones pertinentes del proyecto.
- A la **Fábrica de Pasadores Pupy**, por su apoyo en la realización de las prácticas profesionales. En particular al M. en C. **Francisco Villalobos Rangel**.

Profesores

- A nuestro Asesor el **Dr. J. Ricardo Rangel Segura**, que tuvo la visión de llevar a cabo todo este proyecto, gracias por su apoyo, paciencia, comprensión y su dedicación para la terminación de la Tesis.
- A nuestros sinodales:

I.Q Maximiliano Sánchez Castañeda.

Dra. Maricela Villicaña Mendez.

Gracias por sus observaciones, interés, recomendaciones y aceptación en nuestro proyecto de Tesis.

- Al **I.Q José Luis Mesa**, Ingeniero en Tecnología y desarrollo en la Planta Grupo paplero Scribe, por su gran interés y aportaciones en la participación del análisis de este proyecto.
- Al **M.C Rodolfo Ruiz Hernández**, por su apoyo humano, gran amigo y como director de la Facultad de Ingeniería Química que nos abrió las puertas para la realización de todos los trámites pertinentes así como su apoyo.
- Al **Dr. José Apolinar Cortés** por permitirnos el uso del laboratorio de Ing. Ambiental de la División de Estudios de posgrado.

- En especial también a los técnicos:

M.C Wilian Cahuich, Técnico del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida por la obtención de imágenes en el microscopio de Barrido y análisis de EDS.

Al **M.C. Daniel Aguilar**, Técnico del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, por la obtención de los difractogramas de Rayos X que aparecen en la Tesis.

Al **I.Q Virgilio Ledezma** por sus aportaciones en la caracterización de análisis de aguas residuales.

A la **I.Q Teresa Lourdes López** por su apoyo con el material del Laboratorio de Análisis Instrumental.

A la **I.Q Teresa Reyes** por su apoyo con la medición de parámetros con ayuda del Espectroscopio HACH.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A **DIOS**, has estado en mi camino y no me has dejado caer ante las diversas circunstancias que se han presentado y cuando he caído siempre me has levantado; y sobretodo éstas conmigo siempre.

A mi hijo **Diego Guillermo**, Gracias chiquitin por estar conmigo y enseñarme el verdadero valor de la vida con una sonrisa y cuidarme en mis malas rachas.

A mis **Padres**, que a lo largo de mi vida nunca me han dejado y en lo profesional, me han dado todo su apoyo y amor incondicional.

A mis **Hermanos**, que los quiero con toda mi alma y siempre están conmigo.

A Toda mi **familia**: a mi tíuchis Rubén, a mi tía Chela, mi tío Ramón y a todos mis tíos, a todos mis primos y primas que siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas dándome sus mejores consejos.

A mis queridos padrinos de Carta de Pasante y consejeros: **Mario Guillermo Villaseñor y Verónica Valadez**, a los cuales quiero y los admiro mucho.

A la **M.D.H. Teresa L. López y M. A. José Francisco Villalobos Rangel** por su apoyo incondicional, gran cariño, sobre todo por su amistad.

A todos mis **amigos**: Ramón Gonzales, Jairo Maldonado, Ezequiel Santibañez, Grizel Rivera, Karla Portilla, Erica Colin, Mayra Bustamente, José Torres, Alejandro Guillen, Daniel Ayala, María Eugenia Farfán, María del Socorro, Uriel Caudillo, Gabriel Modragón y cada uno los que se me escape mencionar pero están conmigo siempre.

En especial a una personita que siempre estuvo conmigo apoyándome en los momentos más difíciles **Diego Armando Zavala**.

También en especial a la **M.C Verónica Cedeño Garcidueñas** que fue un grandísimo apoyo en todo momento, teniendo una sonrisa y una disposición para la realización de nuestra tesis.

A todos mis **profesores** de la **Licenciatura de Ingeniería Química** por su labor como profesores y mi formación como Profesionista.

Así como a todas las personas que estuvieron presentes y apoyando hasta en lo más mínimo para que este círculo se cerrara.

Y por último, pero no menos importante: Gracias amiga **Itzia Yuritzi Alcalá** que aceptamos un día terminar juntas este sueño que se volvió realidad para toda nuestra vida.

Ivonne MUSIE

Primero que nada, doy gracias a **DIOS** por estar conmigo en cada momento y sobre todo ahora, por permitirme llegar hasta aquí, y dame las fuerzas para superar todos los obstáculos al fortalecer mi corazón e iluminar mi mente; así como por poner en mi camino a tantas personas a las que quiero y estimo.

A mis **padres y hermanas** por estar siempre conmigo, por su amor, por apoyarme, orientarme y educarme, porque sin todo esto, yo no estaría aquí.

A mis abuelitas **Celia y Mago**, a todos mis tíos, sobrinos, primos, por compartir conmigo tantas alegrías y tristezas.

A la **M.D.H. Tere López y al M.A. Francisco Villalobos**, por su apoyo e incondicional amistad y su gran cariño.

A todos **mis profesores** de la carrera por cumplir con su labor al instruirme.

A mi novio **Reyes Francisco Barroso** por su amor, por estar conmigo y apoyarme sin dudar.

A **Verito** por su amistad y sobre todo por su disposición al apoyarnos e instruirnos en este trabajo.

A mis amigas incondicionales **Flor y Gabita** por estar siempre cuando más las necesito, por sus consejos, por compartir tantos bellos momentos conmigo. Así como a **Ivonne Murillo** por estar a mi lado, apoyarme en las buenas y en las malas, por cumplir y hacer realidad una de nuestras metas más importantes conmigo.

A **mis amigos y compañeros** de la escuela: Marlen Salgado, Luis Fernando Baltazar, Ezequiel Santibáñez, Daniel Ayala, Erica Colín, Mayra Bustamante, Soco Cano, Ramón González, Karla Portilla, José Luis Corona, Osmin, Anahí Cabezas, Ulises Zurita, Manuel Rincón, Fernando Valadez, Arianna, María Eugenia, Uriel, y un sinnúmero de compañeros y amigos que me faltan por mencionar, pero que nunca los olvidaré.

Itzia Y. Alcalá

GLOSARIO

Adsorción con carbón activado. La adsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para quitar una sustancia soluble del agua. En este proceso el carbón activo es el sólido.

Agua residual. Se denomina aguas servidas a aquellas que resultan del uso doméstico o industrial del agua. Se les llama también aguas residuales, aguas negras o aguas cloacales. Son residuales pues, habiendo sido usada el agua, constituyen un residuo, algo que no sirve para el usuario directo; son negras por el color que habitualmente tienen.

Anfótero. Es un comportamiento que tienen algunos metales y no metales dentro de un compuesto actuando algunas veces como ácido y en otras como base.

Azul de Metileno. Colorante orgánico, del grupo de las anilinas, su nombre científico es cloruro de metiltionina.

Caracterización del agua. Determinación de las características físicas y/o químicas del agua.

Catalizador. Es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma.

Celulosa. Es un polisacárido que se encuentra en la mayoría de las plantas; es rígido, insoluble en agua.

Color. Es un fenómeno físico-químico asociado a las innumerables combinaciones de la luz, relacionado con las diferentes longitudes de onda en la zona visible del espectro electromagnético, que perciben las personas y animales a través de los órganos de la visión, como una sensación que nos permite diferenciar los objetos con mayor precisión

Contaminación. Es la introducción de un contaminante dentro de un ambiente natural que causa inestabilidad, desorden, daño o malestar en un ecosistema, en el medio físico o en un ser vivo.

Degradación. Transformación de una sustancia a un estado tal que disminuyen sus características de impacto ambiental.

Diseño Factorial. Existen diferentes definiciones entre las principales: es aquel que se aplica cuando las muestras de observaciones quedan determinadas por dos o más factores (Maxwell y Delaney, 1990). También es considerado es aquel diseño que se plantea cuando queremos someter a contrastación el efecto de dos o más variables independientes y de una posible interacción entre ellas sobre la variable dependiente (Pelegrina y Salvador, 1999).

Fotocatálisis. Es un método utilizado para el tratamiento de algunos contaminantes contenidos en aguas residuales

Fotólisis. Es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante o a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de una o más fotones con una molécula objetivo. También es conocido como fotólisis o fotolisis, fotodisociación, o fotodescomposición

Fotón. Es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo a los rayos gamma, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible, la luz infrarroja, las microondas, y las ondas de radio. El fotón tiene masa cero y viaja en el vacío con una velocidad constante c .

Gel. Es la hidrólisis y condensación de un sol para formar un material sólido lleno de solvente.

Lignina. La lignina es un colorante orgánico aromático y polímero amorfo, que se encuentra dentro de la composición de la corteza de los árboles.

Luz UV. El ultravioleta es una región de energía del espectro electromagnético que yace entre la región de radiografía y la región visible. UV por sí misma yace en las gamas de 200 nanómetros a 390 nanómetros. El espectro UV se divide en cuatro regiones, que se designa el vacío UV, UV-A, UV-B, y UV-C.

Nanoestructuras. Es una estructura con un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas (de tamaño micrométrico). Se considera una nanoestructura un material con dimensiones inferiores a los 10 nm.

Nanotubos. Estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro.

Organoléptico. Un análisis organoléptico es una valoración cualitativa que se realiza sobre una muestra basada exclusivamente en la valoración de los sentidos (vista, gusto, olfato, etc.).

Dióxido de titanio. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico.

Ozonificación. Es un proceso de oxidación avanzada, donde su poder desinfectante radica en que es un agente con gran poder oxidante, de acción rápida, es eficaz frente a bacterias y virus, parásitos y esporas, actuando como donante de electrones a otras sustancias reduciéndose a oxígeno. Las ventajas de este proceso es que se hace una desinfección total y rápida, aumenta el nivel de O₂, es de fácil control y automatización.

pH. El pH es el grado de acidez de una sustancia, es decir la concentración de iones de H⁺ en una solución acuosa.

Proceso. Es el conjunto de operaciones necesarias para modificar las características de las materias primas. Por lo general, para la obtención de un cierto producto, se necesitan múltiples operaciones individuales.

Semiconductor. Son unos materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, pero esta conductividad es menor a la que se tiene en los metales.

Síntesis. Es el proceso por el cual se obtienen compuestos químicos a partir de sustancias más simples.

Sol. Es una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido.

Sol-gel. Es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

Técnicas experimentales. Es la aplicación de procedimientos operativos rigurosos, bien definidos, transmisibles, susceptibles de ser aplicados en las mismas condiciones y adaptados al problema y/o del fenómeno en cuestión.

Temperatura de síntesis. Es la temperatura requerida para aplicarla en el proceso de síntesis.

Tiempo de residencia. Es el tiempo promedio que los reactivos van a permanecer en el interior del reactor en condiciones de régimen estacionario, y por tanto la conversión que se alcanzará en el sistema.

Ultrafiltración. La ultrafiltración se utiliza para la separación flotante de partículas coloidales, de bacterias y de virus. Las técnicas aplican membranas entre los 5-500nm.

RESUMEN

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, es anfótero y muy estable químicamente. Presenta tres fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y la brookita (estructura ortorrómbica). Las fases anatasa y rutilo, son ampliamente utilizadas como catalizadores. Es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza como degradante de colorantes orgánicos en el proceso de purificación del agua, ya que el color es una de las sustancias más difíciles de degradar por métodos convencionales de tratamiento y una de las comunes en las aguas residuales industriales. En el presente trabajo, se realizó la síntesis del dióxido de titanio, partiendo de isopropóxido de Titanio, y aplicando un diseño factorial de dos niveles se encontraron las variables óptimas de tiempo (θ), temperatura de síntesis (T) y concentración de base (NaOH, pH) para producir nanoestructuras mediante el procedimiento de síntesis e hidrotérmica. Dichas Nanoestructuras; se aplicaron como catalizadores para la fotodegradación de los colorantes orgánicos: azul de metileno y lignina. Mediante; estudios comparativos en función de la reactividad de las diversas nanoestructuras obtenidas se demostró cuál de ellas tiene mayor efectividad para la degradación de dichos colorantes logrando una degradación para el azul de metileno de 96.79%. En tanto que para la lignina artificial se alcanzó una degradación del 92.45%. Finalmente la degradación lograda para la lignina procedente del efluente de la papelería alcanzó un 58.41%. También se caracterizaron los compuestos de TiO_2 mediante Microscopia de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD) y Medición del Área Superficial (método BET). Se concluye que el método hidrotérmico y la aplicación del diseño factorial permitieron obtener una diversidad de estructuras con características superficiales y de reactividad que son altamente eficientes en la degradación de la materia orgánica de los efluentes de la industria papelería.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro mundo y surge cuando se produce un desequilibrio mediante la adición de cualquier sustancia al medio ambiente, en tal cantidad que cause efectos nocivos o adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a dosis que sobrepasan los niveles aceptados en la naturaleza. En años recientes se le ha prestado cada vez mayor atención, ya que ha aumentado la frecuencia y gravedad de los incidentes de contaminación en todo el mundo y cada día hay más pruebas de sus efectos adversos sobre el ambiente y la salud, debido sobre todo a las prácticas de trabajo del hombre.

Se puede decir, por lo tanto, que la contaminación ha afectado a la atmósfera (aire), el suelo y sobre todo a nuestro recurso vital y no renovable: el agua (mares, ríos, lagos y demás cuerpos de agua), todos estos recursos naturales se encuentran en condiciones deplorables y críticas afectando al equilibrio natural.



Fig. 1.1 Equilibrio natural.

Nuestro caso de estudio será dirigido a la contaminación del agua. Por las características físicas y químicas que componen al agua, los contaminantes pueden disolverse, asociarse y acumularse en ella; así como también ser transportados y arrastrados

por ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre. Según la OMS (Organización Mundial de la Salud), *“el agua está contaminada cuando su composición se haya alterado de modo que no reúne las condiciones necesarias para el uso al que se la hubiera destinado, en su estado natural”*.



Figura 1.2 Contaminación del agua.

Debido a esto, los contaminantes pueden dividirse en tres grandes tipos: **químicos** son aquellos que alteran la composición del agua y/o reaccionan con ella (como colorantes, grasas, aceites, pinturas, etc.), **biológicos** (son organismos o microorganismos, que son dañinos o que se encuentran en exceso (plagas, como los lirios acuáticos, de rápida

propagación), y **físicos** son los que no reaccionan con el agua, pero pueden dañar la vida en el ecosistema (exceso de temperatura, campos eléctricos, sólidos inertes, etc.).

Como ya se había mencionado, el hombre ha contribuido en gran medida con los problemas ambientales de contaminación. Las industrias, Por ejemplo, forman grandes cantidades de contaminantes en aguas residuales en cualquier estado (sólido, líquido o gaseoso), sin embargo uno de los mayores contaminantes a los que está expuesta el agua son los *colorantes orgánicos o artificiales*, ya que son emitidos, desechados y son difíciles en su tratamiento. Entre las grandes industrias que los pueden contener, se puede citar a la industria textil y la papelera, donde están en cantidades considerables en sus corrientes de efluentes.



Figura 1.3 Emisión de contaminantes por industria (Papelera Scribe, Morelia, Michoacán).

Las industrias textil y papelera, debido a la naturaleza de su producto, tienen procesos de teñido y lavado donde el agua sale con diferentes tipos de compuestos como los colorantes y otros compuestos químicos. Muchos de estos no permanecen al producto final sino que son desechados después de cumplir con un uso específico.



Figura 1.4 Efluente industrial.

Existe una gran cantidad de colorantes industriales empleados principalmente en la industria del teñido, o bien, aquellos generados como subproductos de estos procesos.

Un ejemplo de ello es el *azul de metileno* empleado principalmente para colorear las telas, así como la *lignina* que es desechada en la industria papelera como subproducto no deseado. Ambos son nuestros casos de estudio y que a continuación se describen algunas de sus propiedades principales.

El azul de metileno es un ejemplo de colorante usado dentro de la industria textil y como colorante orgánico. Éste pertenece al grupo de las anilinas y cuyo nombre científico es Cloruro de Metiltionina. A temperatura ambiente, aparece como polvo sólido, inodoro, verde oscuro y en una solución da azul cuando está disuelto en agua; es un colorante básico, llamado así porque está constituido por un ion cargado positivamente y un ion cargado negativamente [Azul de metileno (+) + cloruro (-)] y es una sal que tiñe directamente las fibras animales y a las vegetales. Por tal razón se usa en la industria textil y como colorante orgánico. Su espectro de absorción presenta dos máximos a 609 y 668 nm. Tiene muchas aplicaciones en una gama de diversos campos, por ejemplo biología o química. El azul de metileno es ampliamente utilizado como un indicador redox en química analítica. Posee también aplicaciones médicas como antiséptico o para el tratamiento de la metaglobinemia (intoxicación). El azul de metileno sido probado con eficiencia como

agente desinfectante de aguas (N. A. Kuznetsova, 2007) (M. Wainwright, 2006). Ha demostrado cierta capacidad la degradación de contaminantes fenólicos y se ha acoplado al dióxido de titanio para mejorar la degradación del plaguicida Carbaril (R. Gerdes, 1997), (W. S. Kuo. Y. H. Chiang, 2008). Se ha soportado por intercambio iónico en zeolitas o bentonitas para ser utilizado en fotocátalisis heterogénea (D. Gryglik, 2004), (W. Zhou, 1999), (D. Madhavan, 2002).



Fig. 1.5 Estructura del Azul de metileno.

La lignina es un colorante orgánico aromático y polímero amorfo, que se encuentra dentro de la composición de la corteza de los árboles, la cual representa entre el 20 y 30% en peso de la madera y está químicamente unida a la celulosa. La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenil-propílicos (Tsoumis, 1991).

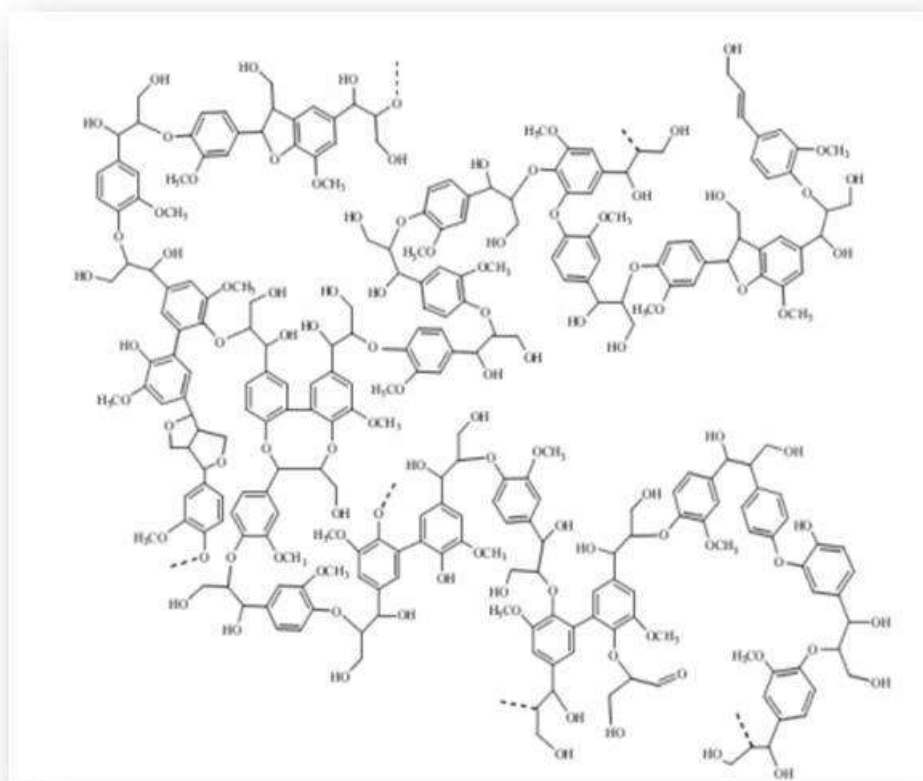
Las ligninas aisladas experimentalmente o que se encuentran en el comercio son sólidos friables, por lo general polvos, sin forma cristalina visible, ni aún en el microscopio electrónico. Según su origen, tienen densidades de 1.3 a 1.4, y un índice de refracción de 1.6. Su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han logrado ligninas muy claras. Las ligninas son insolubles en agua, en ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos. Su insolubilidad en ácido sulfúrico al 72% es la base de una prueba cuantitativa para distinguirlas de la celulosa y otros carbohidratos en maderas y pulpas de madera. Las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas, y algunas son también solubles en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en aminas.

Así, la madera puede ser considerada como un tipo de material microcompuesto, con la aplicación de fibras de celulosa y lignina, dándole al papel una propiedad como plástica fenólica. La estructura y las propiedades de la lignina son de gran interés para la

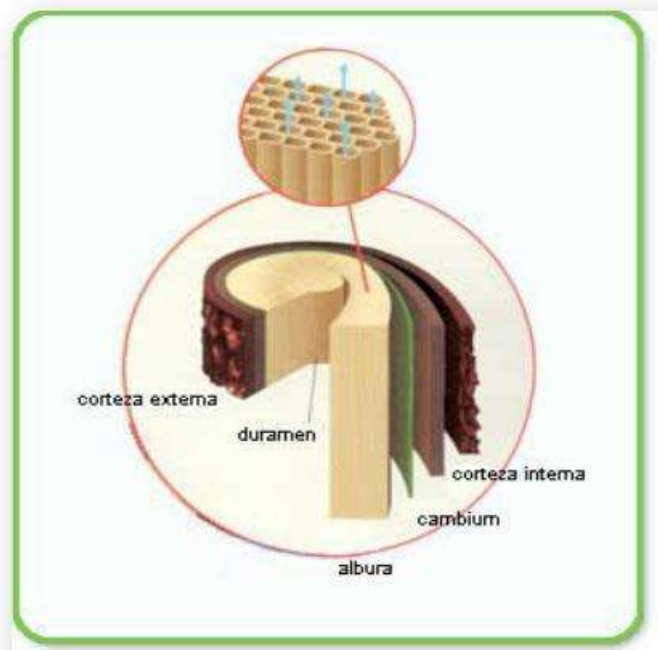
industria papelera, desde la química y la fabricación de pasta de la pulpa, pero también por otra parte, la degradación de la lignina es un campo de investigación de gran importancia para la preservación del medio ambiente ya que es desechada como efluente y difícil en su tratamiento.

Se utiliza una parte pequeña de los millones de toneladas de lignina que podrían extraerse cada año de los desperdicios de la madera. Los líquidos residuales de la industria de la pulpa de madera son la fuente principal de la pequeña porción de ligninas que se están usando. De esta fuente se obtienen ligninas, lignato de sodio y sulfonatos de lignina en forma de líquidos pardos o polvos de pureza muy variable.

Las ligninas sirven como aglutinantes, como rellenos y como extendedores. Otros usos, que se fundan en la naturaleza de la lignina, son su conversión en vanilina, en materiales curtientes, en dispersantes para reforzar materiales de relleno para caucho.



(a)



(b)

Figura 1.6. (a) Estructura de la lignina y (b) Distribución de la lignina y los componentes del árbol.

Así pues, sabemos que las características de los colorantes los convierten en compuestos contaminantes y es necesario buscar alternativas y métodos para su tratado y cuidar a nuestro vital recurso “*el agua*”, ya que es de importancia para cualquier ser vivo que existe.

Actualmente, existen métodos para remover los colorantes orgánicos y artificiales, por citar algunos, está la ozonificación, irradiación, oxidación con H_2O_2 , ultrafiltración, adsorción con carbón activado, coagulación-floculación y la combinación de estas. La desventaja de estos métodos es que no son destructivos y su acción está limitada a transferir los contaminantes de una fase a otra, así mismo son costosos. La inquietud ante este problema ha llevado a desarrollar nuevas tecnologías en procesos de tratamientos del agua, y se han propuesto métodos alternativos para la purificación del agua, tal como la “Fotocatálisis” donde además se ha visto que esta es eficiente y económica pero sobretodo elimina gran cantidad de colorantes. La Fotocatálisis implica la combinación de la

fotoquímica con la catálisis. Ambos, energía luminosa y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química que son capaces de descomponer eficientemente varios compuestos incluidos los colorantes.

Las tecnologías fotocatalíticas son consideradas muy prometedoras, ya que son más efectivas debido a Procesos de Oxidación Avanzados POA'S que se genera la descomposición de colorantes en aguas residuales en condiciones suaves de reacción.

Los comentarios hasta aquí expuestos nos permiten concluir que para nuestro caso de estudio, se buscó encontrar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales con la aplicación de los procesos de oxidación avanzada (POA'S), basados en el uso de catalizadores que posean alta capacidad de óxido-reducción; e implementar una metodología para plantear un experimento través de un diseño factorial de dos niveles (variando la T, θ y pH) de tal forma que se logre cambiar la morfología (área superficial, forma de las partículas, tamaño) del catalizador TiO_2 así como sus propiedades fisicoquímicas (reactividad) y con ello ver en términos de actividad fotocatalítica la degradación de las moléculas de colorantes, en específico azul de metileno y lignina.

GENERALIDADES

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S).

Existen numerosos procesos utilizados en la actualidad de degradación de sustancias presentes en el agua. Algunos de ellos son los recientemente aplicados *Procesos de Oxidación Avanzada (POA'S)* al tratamiento de aguas coloreadas, estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo (OH), altamente reactivos, que actúan como indicadores de la oxidación. Los POA'S también se pueden utilizar para reducir la contaminación del aire, el suelo y la desactivación de bacterias y virus.

Los POA'S se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes. Este concepto fue utilizado por primera vez por Glaze y colaboradores (W.H. Glaze) los usos de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica. Existen dos derivaciones principales de POA'S:

1. Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentran la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos fenton ($\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electroquímica, radiolisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido.

2. Procesos fotoquímicos: aquí se encuentran relacionados aquellos métodos que utilizan de una manera u otra la energía luminosa, como son oxidación de agua, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en el ultravioleta en vacío (UVV), UV con peróxido de hidrógeno, UV con ozono, procesos fotofenton y la fotocatálisis heterogénea.

1.1.1 Ventajas de los procesos de oxidación avanzada (POA'S).

Una de las principales ventajas es que cambian químicamente al contaminante, se logra una destrucción completa del mismo, proceso llamado mineralización (formando moléculas más pequeñas como CO_2 y agua) y no solo en cambio de fase como en otros métodos.

Otra cualidad que los hace muy especiales, es la baja concentración en la cual pueden ser funcionales; mejoran además, las propiedades organolépticas del agua y consumen mucho menos energía que tratamientos alternativos como la incineración, y por último y muy importante, elimina los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes como el cloro y el permanganato de potasio (C. Jaramillo, 2006).

1.2 REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES Y LA IMPORTANCIA DEL GAP.

Las reacciones fotoquímicas pueden ser utilizadas para generar síntesis tanto simples como complejas, pero el principal uso es destruir compuestos complejos que son difícilmente degradables, de esta manera los fotones serán tratados como un reactivo más dentro de las reacciones que se plantean para este uso específico. Para poder llevar a cabo la fotocatálisis, es necesario tener energía luminosa (solar o generada, UV), Sustrato (en este caso el contaminante, colorante), Oxidante (utilizando el aire, O_2 o H_2O_2 principalmente), Fotocatalizador (el cual es el semiconductor, en nuestro caso de estudio TiO_2).

Cabe mencionar que, la fotocatálisis no solo se puede presentar bajo la influencia de la energía solar, sino que también se puede generar con energía artificial, con una ventaja

adicional, que se puede utilizar una sola longitud de onda, la cual será la que excite al semiconductor para que comience su trabajo.

La fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz que se genera entre el semiconductor y la solución principalmente. En esta interfaz, se genera una densidad local de carga diferente a la que se presenta en el seno de cada una, produciendo un campo eléctrico que actúa como el impulsor del proceso de transferencia de carga, generando la formación de los radicales hidroxilo que serán los encargados de destruir las moléculas contaminantes.

En los procesos fotoquímicos, los fotones solares son absorbidos por un catalizador, generando una reacción que generalmente consiste en la generación del par electrón-hueco, que conlleva a nuevos procesos, principalmente de oxidación por la excitación de un semiconductor, como se muestra a continuación:



En esta segunda parte se focalizará nuestro interés, debido a que se utilizan sustancias con baja energía y con alto poder oxidable, también porque los procesos pueden ser cíclicos y no hay reacciones alternas que puedan degradar los fotocatalizadores, además las reacciones pueden utilizar un rango amplio del espectro solar tanto como sea posible, y además de esto la reacción inicial puede ser lenta pero cuando alcanza el contenido energético adecuado, esta aumenta su velocidad.

La *fotocatálisis heterogénea* se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha Fig. 1.7.

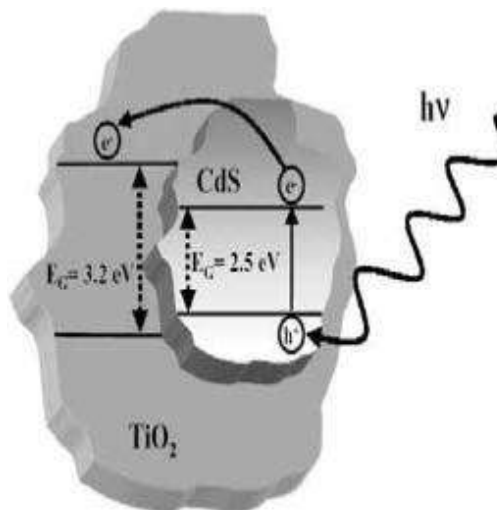


Fig. 1.7 Absorción de radiación UV en TiO_2 .

La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor.

Algunos catalizadores son usados en estado puro masivo, es decir, solo el agente activo, el cual es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores *metálicos* son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Los *aislantes* (óxidos metálicos no conductores), que actúan con un mecanismo muy diferente al de conductores o semiconductores, debido a su falta de conductividad, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general, los aislantes son irreductibles (Valenzuela, 2010). Los *semiconductores* son unos materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, pero esta conductividad es menor a la que se tiene en los metales. Estos son utilizados en fotocátalisis como sólidos, principalmente calcogenuros y óxidos, en donde los átomos

constituyen una red tridimensional infinita, debido a esto se forma en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos permitidos denominados a cada uno de éstos “*banda de energía prohibida*”, o *band gap*.

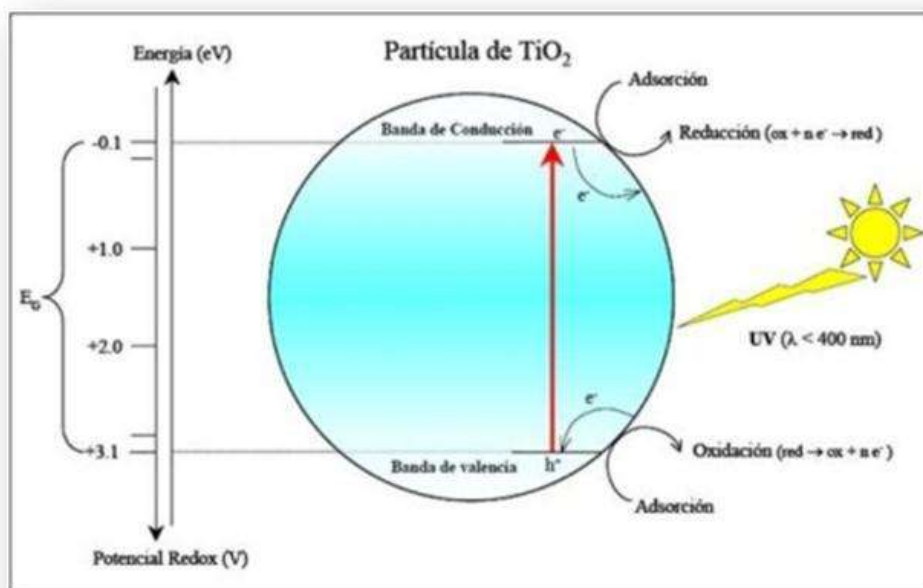


Fig. 1.8 Banda de Energía Prohibida en Partícula de TiO_2 .

Las bandas que limitan este gap son la banda de valencia, de menor energía y denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y la banda de conducción, de mayor energía, la cual es llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (Fig. 1.8).

Los niveles electrónicos dependen principalmente del número de átomos de la red. Así la diferencia entre los estados electrónicos es casi nula, y la configuración electrónica se debe expresar como bandas a partir de la función de densidad de estados (DEE), la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

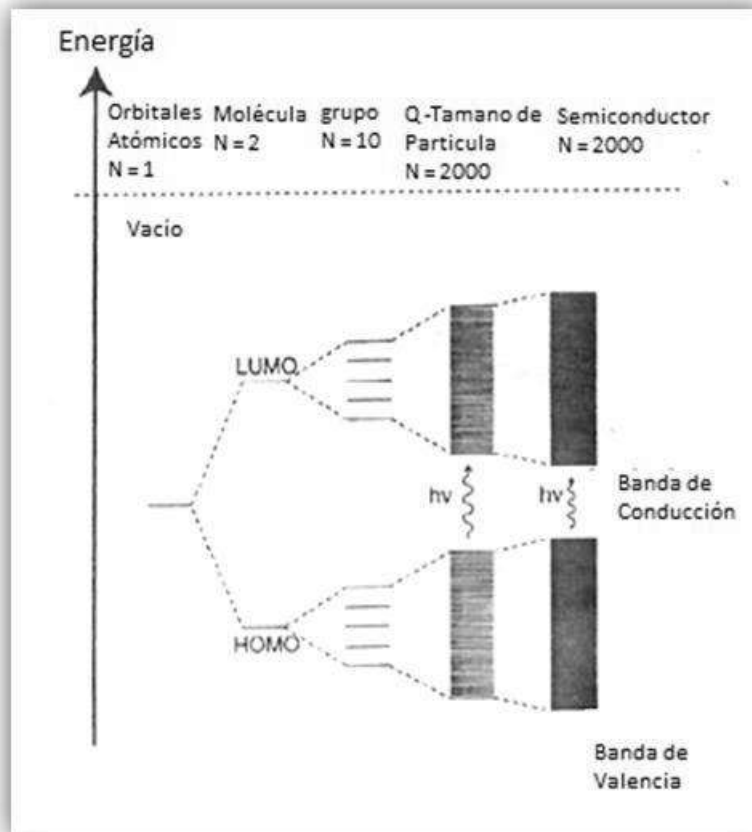


Fig. 1.9 Esquema de la formación de bandas del semiconductor, mostrando arriba la banda de conducción y abajo la banda de valencia con sus respectivos HOMO y LUMO.

En la figura 1.10 se muestra el diagrama de la oxidación fotocatalítica. Para que se presente este fenómeno, se debe tener en cuenta un paso fundamental, que es la generación del par electrón-hueco, este fenómeno tiene una vida media que oscila alrededor de los nanosegundos, además, necesita cierta energía para superar la banda prohibida que se genera entre la banda de valencia y la banda de conducción; si la energía que proviene del fotón es más grande que la de la banda prohibida, se genera una deficiencia de electrones en la banda de valencia y una acumulación de los mismos en la banda de conducción, estas cargas se transferirán a la superficie del semiconductor, haciendo que los reactantes

absorban estos pares electrón-hueco, generando de esta manera la foto-oxidación. En las partes c y d, de la Figura 1.10, se muestran los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco, en el cual este par no alcanzó a llegar a la superficie del semiconductor o su tiempo de generación fue muy corto y se produce un retroceso del proceso, donde se combinan de nuevo, liberando esta energía en forma de calor o de radiación principalmente.

En sí, el fenómeno de la recombinación es simplemente el regreso de los electrones excitados de la banda de conducción a su estado basal, es decir, a la banda de valencia, y en esta transición deben liberar energía y la mejor manera son los dos tipos mencionados anteriormente.

Una de las maneras de evitar la recombinación del par electrón-hueco es adicionando oxígeno molecular al reactor, de esta manera se generará el radical superóxido, el cual captura el electrón, no dejando paso a la recombinación, como se muestra en la siguiente reacción (C. Jaramillo, 2006):

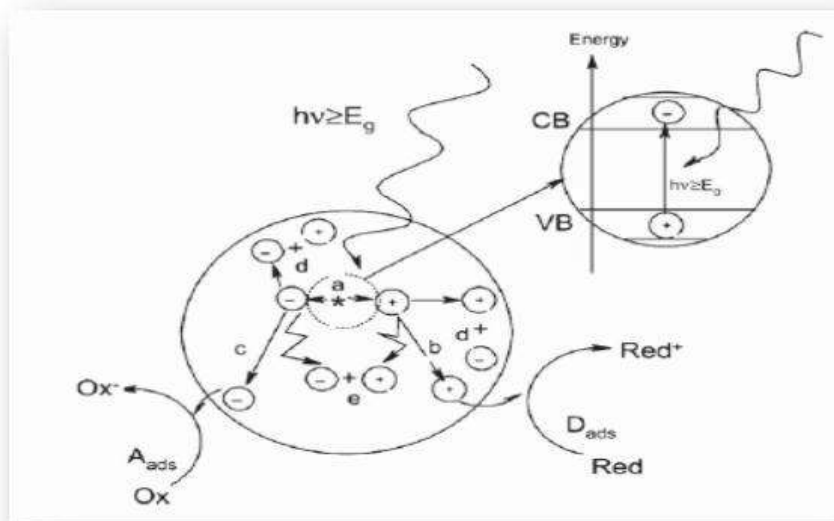


Fig 1.10. Procesos ocurridos en una partícula de un semiconductor: a) generación del par electrón-hueco; b) oxidación del donador (D); c) reducción del aceptor (A); d) y e) recombinación del par electrón-hueco en la superficie del Bulk.

1.3 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio es un material muy conocido, es semiconductor y presenta polimorfismo, los cuales están reflejados en sus tres diferentes fases cristalinas: *anatasa*, *rutilo* y *broquita*. Se encuentra en el comercio en sus formas de *anatasa* y *rutilo*.

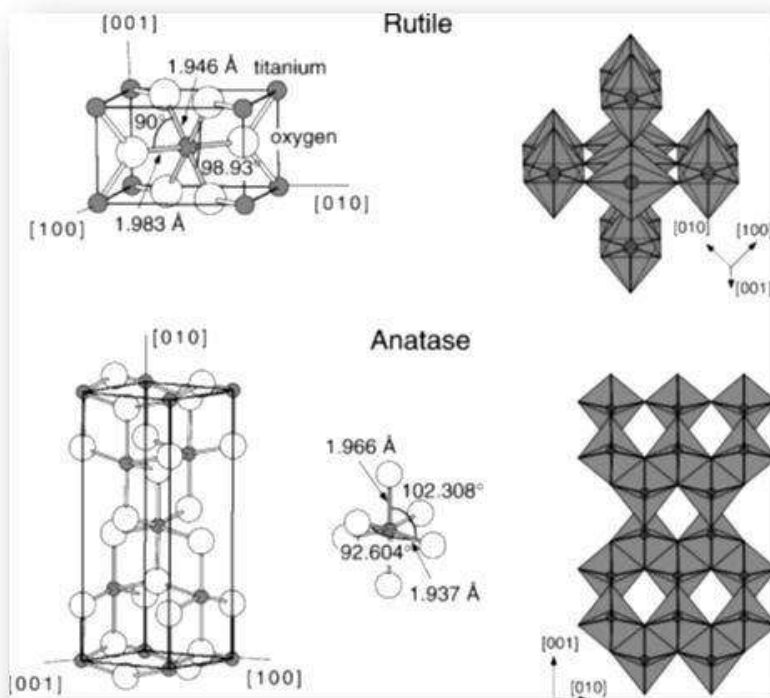


Fig.1.11 Estructura cristalina del TiO_2 en sus fases anatasa y rutilo.

El dióxido de titanio en fase rutilo es un pigmento blanco muy importante en las aplicaciones industriales modernas, pinturas, plásticos, caucho, linóleo y telas enceradas. La fase anatasa es metaestable y se utiliza muy comúnmente en la fotocatalisis heterogénea, es útil para la reducir la contaminación del agua mediante la degradación de contaminantes, además de la producción de hidrógeno y energía eléctrica, usándose la anatasa en forma de polvos suspendidos o en películas delgadas, y debido a sus propiedades electrónicas, es usado en la producción de electrodos, capacitores y celdas solares.

Muchos investigadores están de acuerdo en que el dióxido de titanio es el mejor fotocatalizador para aplicaciones medioambientales. Las ventajas del Dióxido de Titanio son: *alta actividad, gran estabilidad para la iluminación y baja toxicidad.*

El interés en este proyecto, es formar nanoestructuras de TiO_2 con el método hidrotérmico, en base a un diseño factorial de dos niveles (en función de las variables de pH, Temperatura y Tiempo de síntesis), y demostrar los resultados comparativos en función de la reactividad en la degradación de los colorantes Azul de Metileno y Lignina (Saucedo).

1.4 ANTECEDENTES

El dióxido de titanio en su fase anatasa, es un material ampliamente estudiado, durante los últimos 25 años se han hecho innumerables investigaciones sobre este componente, ya que es un semiconductor sensible a la luz, absorbe fácilmente la radiación electromagnética cerca de la región UV, es anfótero y muy estable químicamente (Elsa, 2008), por estas y otras razones, es un catalizador muy empleado y actualmente se utiliza como degradante de moléculas orgánicas en el proceso de purificación del agua.

Se han realizado investigaciones acerca de la forma de obtención del TiO_2 utilizando diferentes métodos, como: el denominado precursor polimérico (M.P., 1967), Hidrotérmico (J.M., 1990), precipitación controlada (R., 1990), hasta los actuales como el Sol-Gel (Fernandez A., 2007), entre otros.

Por otro lado, otros estudios han sido relevantes para aplicaciones del TiO_2 como catalizador. Por mencionar algunos, se cuenta con la investigación de Héctor D. Mansilla y colaboradores, donde hicieron un estudio de los tratamientos para los residuos líquidos de la industria de la celulosa y textil, donde mencionan que los sistemas convencionales para tratamientos de efluentes de una planta de celulosa (lignina kraft), constan de un proceso primario (flotación con aire, floculación y sedimentación) y otro secundario (lagunas aireadas, lodos activados). Sin embargo, estos procesos no eliminan totalmente el impacto ambiental de las descargas líquidas. Señala que es imperativo tratar las aguas con un proceso eficiente que permita no solo el mejoramiento de la calidad del agua sino que permita su reutilización. Para este fin, los procesos de oxidación avanzada (POA'S) constituyen una opción valiosa, por su eficiencia para remover la materia orgánica y el color del efluente y de destruir los compuestos organoclorados. Estos tratamientos logran en diferente medida la destrucción del color, el aumento de la demanda biológica de oxígeno (DBO), la reducción de la demanda de oxígeno (DQO), del carbono orgánico total (COT) y la remoción de la carga de compuestos organoclorados (AOX) como también la disminución de la toxicidad aguda. Encontrando que en la fotocatálisis de lignina kraft en

presencia de TiO_2 y radiación UV, logra la transformación de la lignina en formaldehído, ácido oxálico, CO_2 y agua, luego de algunas horas de irradiación (Héctor D. Mansilla, 1994)

Sin embargo, varios autores han trabajado en la morfología del óxido de titanio, para desarrollar nuevas estructuras, tal es el caso de Yoshikazu y su colaborador Yoshikawa (Yoshikazu Suzuki, 2004); ellos trabajaron en la síntesis y análisis hidrotérmicos del TiO_2 para la formación de nanotubos, manejando altas temperaturas, cercanas a 800°C , esto comprobó que los nanotubos preparados, podrían estar compuestos de láminas de titanato. Confirmando estos comportamientos con los análisis aplicados (TEM, XRD, HT-XRD), y con esto comprobaron que este tratamiento es un camino viable, así mismo encontraron las contradicciones que se habían presentado en otros estudios referentes a los mecanismos de formación de nanotubos.

En el 2005, Chieng-Cheng Tsai y su colaborador (Chieng-cheng Tsai, 2005), también han trabajado en la síntesis de nanoestructuras de TiO_2 con un tratamiento de NaOH. Lo que ellos plantean es hacer esta síntesis por medio del tratamiento con NaOH y posteriormente hacer un post-tratamiento lavando con HCl, esto con el fin de formar las nanoestructuras y demostrar que esta reacción puede ser reversible, ya que plantean deformar dichas estructuras y así, por medio del post-tratamiento volverlas a formar. Así, mismo especifican que la formación estructural depende principalmente del pH, y que al variar este factor, la estructura puede cambiar. Esto fue demostrado con los patrones del análisis del XRD, ya que a altas concentraciones de pH es más apreciable la formación de la anatasa, y si la concentración de pH es baja, la intensidad de estos patrones también bajará. El tratamiento se muestra de manera gráfica en la figura 1.12:

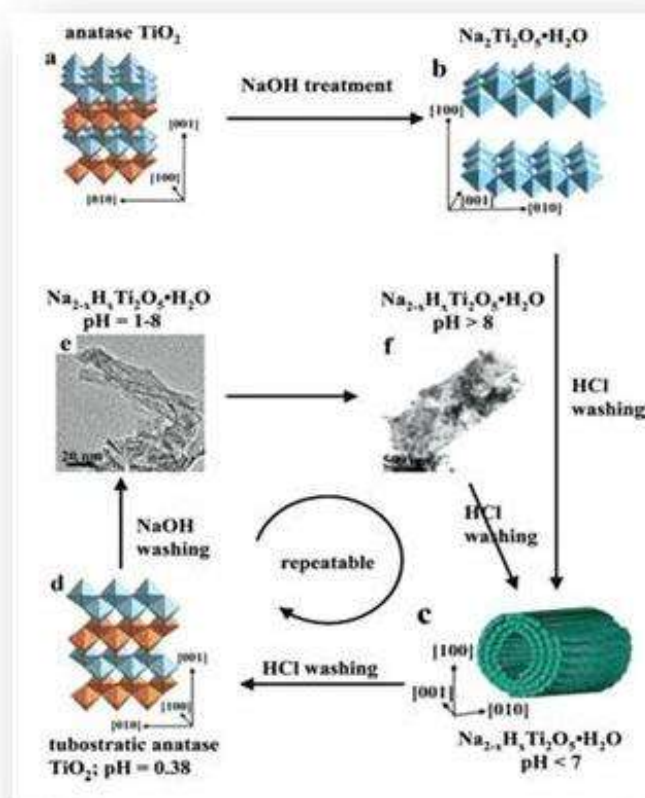


Fig.1.12 Régimen general de la formación y transformación de los nanotubos inducida por el tratamiento NaOH y el post-tratamiento de lavado.

Robert Menzel y colaboradores, publicaron que existen diferentes parámetros que determinan la morfología nanoestructural del TiO_2 . Los parámetros que observó principalmente son: la fase cristalina del material de partida para la síntesis TiO_2 , esta resultó ser una medida clave para la determinación de la morfología en general, mientras que el tamaño de las partículas, principalmente influía en la conversión del rendimiento fotocatalítico. Otros parámetros, como la temperatura del tratamiento hidrotérmico ejercían control sobre el tamaño y forma del producto final. Mientras que en las variaciones en el procedimiento de lavado, se encontró que no tienen influencia significativa en la morfología general de los productos, pero sí a otra propiedad, tal como la superficie específica, que es importante para muchas aplicaciones prácticas (Robert Menze, 2006).

Así mismo, Ana M. Guzmán Palacios y Colaboradores de la Universidad Tecnológica de Pereira, nos hablan de cómo la fotoquímica ha sido empleada para el

tratamiento de colorantes como el azul de metileno. Han estudiado nuevos materiales de TiO_2 y con recubrimientos de SiO_2 principalmente (en fase heterogénea), que permiten llevar a cabo el proceso de foto sensibilización; en donde estos hacen absorber luz UV o visible a la molécula del colorante llevándola a un estado excitado donde presenta un fuerte carácter oxidante, degradándolo significativamente. Concluyendo que el efecto de la fotodegradación tiene la posibilidad de aplicarse para el tratamiento de aguas residuales en industrias (Ana M. Guzman Palacios, 2007).

Recientemente, Xiongwu Kang y Shaowei Chen, publicaron en su artículo la sintetización del TiO_2 partiendo de la ruta SOL-GEL para producir nanotubos (en sus fases anatasa, rutilo y brokita), bajo condiciones distintas de temperatura y tiempo en un reactor. Observando que su arreglo estructural cambiaba significativamente. Una vez teniendo las nanoestructuras; estas se aplicaron en una reacción fotocatalítica obteniendo resultados significativos para la degradación del azul de metileno (Xiongwu Kang, 2010).

Los resultados anteriores nos permiten resumir que el óxido de titanio es un catalizador muy eficiente empleado en los procesos de fotodegradación y que se ha realizado un gran número de estudios enfocados a modificar su estructura, forma de sus cristales y tamaño de los mismos a fin de correlacionar estas propiedades con la eficiencia de este compuesto, sintetizado principalmente en su fase anatasa. Dentro de este grupo de estudios enfocados a modificar la estructura se observó que el método hidrotérmico es un procedimiento que permite modificar la estructura inicial del TiO_2 .

También, basados en estos antecedentes que demuestran la importancia del cuidado del medio ambiente empleando métodos no convencionales, optamos por plantear un estudio sistemático para producir bajo diferentes condiciones de pH, tiempo y temperatura una serie de nanoestructuras con características de tamaño, área superficial, forma, etc., producidas bajo condiciones planteadas en un diseño factorial. La expectativa es que este procedimiento permita mostrar con claridad bajo qué condiciones específicas se produce una estructura con características predecibles; de tal manera que este trabajo pueda ser aplicado a nivel industrial en el tratamiento de colorantes o de aguas provenientes de efluentes industriales, aportando un novedoso método para sintetizar al TiO_2 por el método Sol-Gel en su fase anatasa y través de un diseño factorial de dos niveles obtener nanoestructuras con parámetros que son esenciales para la transformación de la morfología del catalizador. También hacemos hincapié que no existen referencias donde se utilice un

diseño de experimentos para cambiar específicamente la estructura el TiO_2 ni reportes sobre nanotubos de óxido de titanio aplicadas a la fotodegradación de lignina.

1.5 JUSTIFICACIÓN

La fotocatálisis es un método utilizado para el tratamiento de algunos contaminantes contenidos en aguas residuales. Siendo los procesos de oxidación avanzada métodos eficientes probados en la degradación de compuestos orgánicos se ha elegido este método para realizar un estudio de fotodegradación a la molécula del azul de metileno y la lignina de manera artificial, pero además se le aplicó a la proveniente de un efluente de una industria papelera.

En base a ello, se ha planteado para el desarrollo del presente trabajo la síntesis de óxido de titanio, obtenido en forma nanoestructurada a través de un método hidrotérmico y aplicando un diseño factorial de dos niveles, buscando modificar las propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio y con ello, se pretende mejorar la eficiencia del óxido de titanio en su carácter de fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos. En este caso particular el azul de metileno y la lignina artificial y lignina proveniente de los efluentes de una industria papelera.

1.6 HIPÓTESIS

Será posible degradar el azul de metileno y la lignina mediante un proceso fotocatalítico en presencia de luz UV empleando fotocatalizadores obtenidos en forma nanoestructurada a través de un proceso hidrotérmico.

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 Objetivo General

Efectuar la degradación de los colorantes orgánicos Azul de Metileno y Lignina mediante procesos de fotodegradación en presencia de energía UV, utilizando catalizadores de TiO_2 nanoestructurados obtenidos a partir de un diseño factorial de dos niveles empleando un proceso hidrotérmico.

1.7.2 Objetivos Particulares

- ✓ Obtener catalizadores nanoestructurados mediante la aplicación de un diseño factorial, empleando un proceso hidrotérmico.

- ✓ Evaluar la actividad fotocatalítica de los compuestos TiO_2 en presencia de Luz UV.
- ✓ Caracterizar los compuestos de TiO_2 mediante:
 - Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
 - Difracción de Rayos X (XRD).
 - Medición del Área Superficial mediante el método BET.
 - Medición de la brecha de energía (GAP).
- ✓ Determinar el mejor fotocatalizador para la degradación lignina artificial, lignina contenida en los efluentes de una industria papelera y para el azul de metileno.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

El presente capítulo comprende la descripción de las técnicas experimentales empleadas para producir las nanoestructuras de óxido de titanio y caracterización del agua de la industria papelera. Así mismo, se describen las condiciones de trabajo, y brevemente, el principio de operación de los equipos utilizados en la caracterización de los materiales producidos.

A continuación, se presenta en la figura 2.1, un esquema general de la secuencia de producción y caracterización de los sistemas propuestos para estudio.

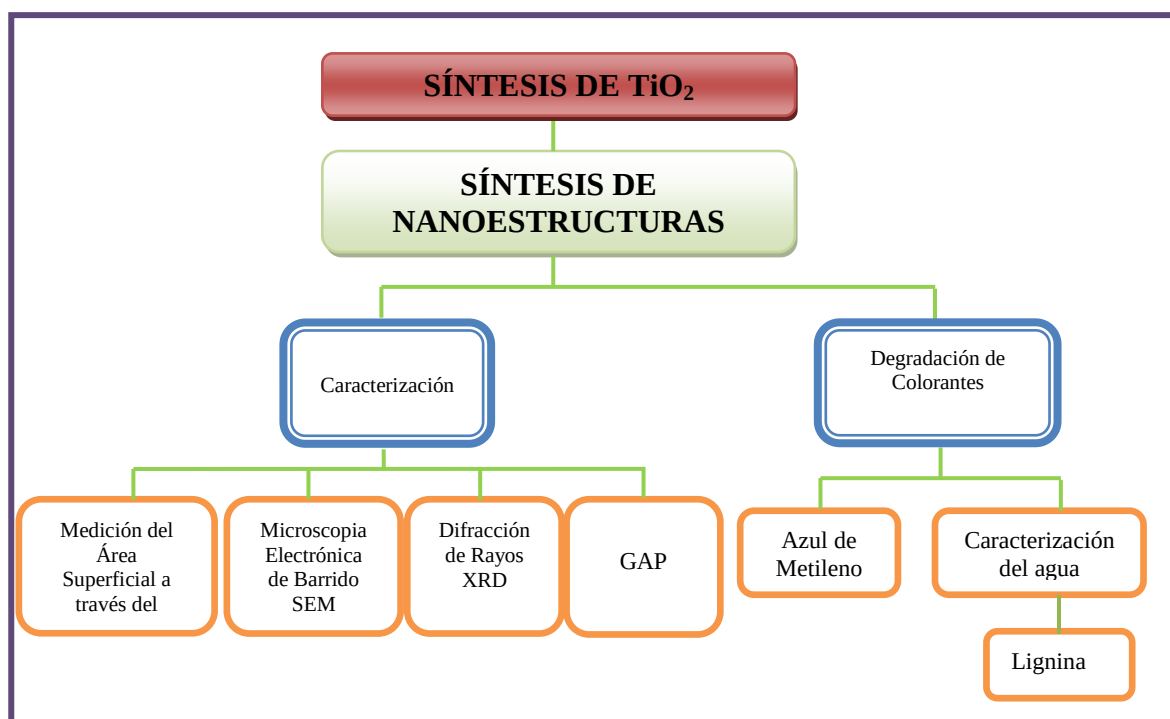


Fig. 2.1 Diagrama de flujo de la Metodología.

2.1 SÍNTESIS DE TiO₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL

Para la elaboración de TiO₂, se agregaron 7 mL de isopropóxido de titanio en un vaso de precipitados y 13 mL de agua; por otra parte, se preparó otra solución de 2 mL de etilenglicol y 18 mL de agua. Ambas soluciones se llevaron a agitación a una temperatura de 60 °C durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se mezclaron ambas soluciones, se dejó en

agitación por 2 horas más a una temperatura de 80°C, hasta formar un sol y se continuó calentando para terminar de evaporar el solvente dando lugar a la formación de un gel. A continuación se sometió a secado para que se eliminara toda el agua restante, se secó lentamente por varias horas para eliminar la humedad y finalmente se calcinó el material para producir un polvo fino de TiO_2 con estructura de anatasa.

En la figura 2.2 se muestra el procedimiento para elaborar la síntesis del TiO_2 :



Fig. 2.2 Síntesis de TiO_2 por el método sol-Gel a) Etilenglicol, b) Isopropóxido de Titanio, c) Calentamiento Térmico de a) y b) a 60°C, d) Mezcla de a) y b) a 80°C, e) Agitación de Mezcla de a) y b), f) Evaporación en Estufa a 100°C, g) Formación de TiO_2 .

2.2 SÍNTESIS DE TiO_2 POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO.

2.2.1 Síntesis de nanoestructuras.

Para producir los nanotubos se realizó un experimento factorial involucrando las tres variables relacionadas con el proceso de síntesis. Dichas variables son: Concentración del NaOH (pH), el tiempo dentro del reactor (θ) y la temperatura de síntesis (T). La síntesis de los diferentes nanotubos se realizó a partir de los polvos obtenidos de óxido de titanio y colocándolos en un microreactor de acero inoxidable recubierto con teflón, en presencia de una

solución de NaOH con distintas concentraciones y temperaturas, de acuerdo a la tabla 2.1. Los nanoestructuras se lavaron hasta alcanzar un pH neutro y se calcinaron a temperaturas específicas para cada caso.

En la figura 2.3 e) se muestra el mecanismo de formación, basándonos en la secuencia expuesta en la sección de los antecedentes.

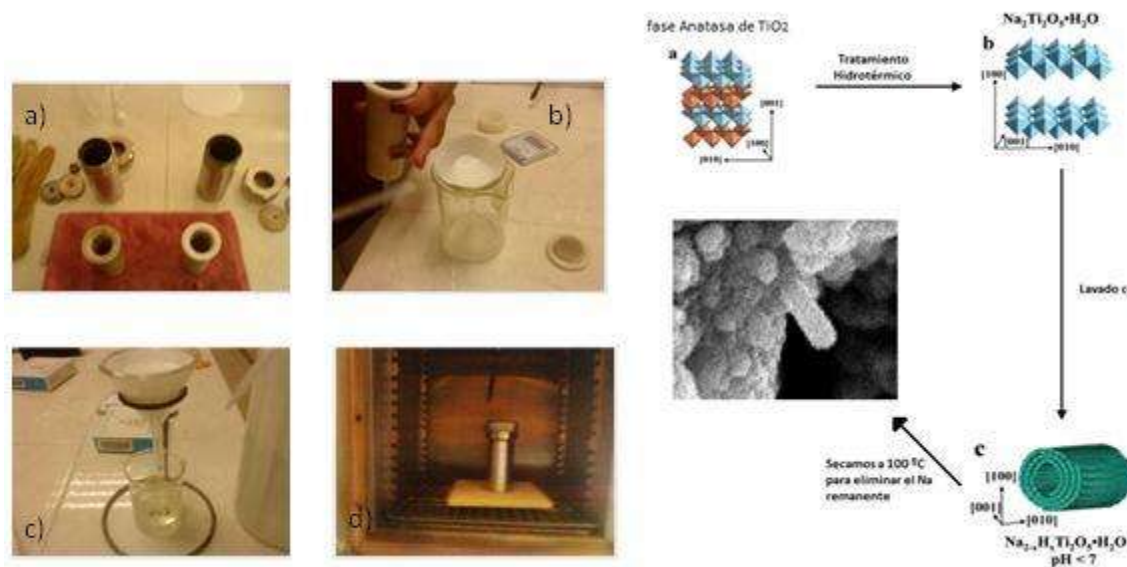


Fig. 2.3 Preparación y síntesis de los nanotubos. a) Microreactores, b) y c) Lavado, d) Calcinado, e) Mecanismo de formación de nanotubos.

2.3 DISEÑO FACTORIAL.

Para la síntesis de los nanotubos se decidió realizar un experimento factorial involucrando las 3 variables relacionadas con el proceso. Dichas variables son:

- ✓ Concentración del NaOH ([NaOH], pH),
- ✓ el Tiempo de residencia del reactor (θ , hr) y
- ✓ la Temperatura de síntesis (T, °C).

Literalmente un experimento es una prueba o serie de estas en la cual algunos cambios a propósito son hechos en las variables de entrada a un proceso o sistema de tal manera que podamos observar e identificar las razones de los cambios en la respuesta de salida. Un experimento diseñado apropiadamente permite estimar el efecto individual de cada variable y estimar su grado de influencia en combinación con otras variables.

Para determinar la relación funcional entre la respuesta y las variables de operación, donde una correlación de la forma $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + e$ es propuesta, (e representa el término de error), es adecuado desarrollar un procedimiento sistemático de investigación, es decir, un diseño experimental. Para planear el mismo existen diversas técnicas dentro de las cuales se encuentra el diseño factorial de dos niveles elegido para este estudio. El cual supone una dependencia lineal de la forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_1 + \dots + X_n + e$$

Donde las $\beta \neq \beta_0$ son constantes que representan la proporción con la que participa cada variable o combinación de estas en el valor de la respuesta y las x 's son las variables involucradas en el diseño.

Un primer paso en el uso de diseños 2^k , donde k es el número de variables a procesar, entonces tendríamos 2^3 a escoger y con ello los niveles apropiados para cada factor. Esto requiere algún conocimiento del proceso, basado en experimentación preliminar o experiencia pasada, en algunos casos como el presente la literatura puede resultar valiosa para la elección de los intervalos en las variables de trabajo. Para planear el diseño factorial es necesario tomar algunos valores estándar. Estos son los valores (niveles) tomados como referencia en los cuales se considera que se tienen valores razonables, no necesariamente óptimos, de respuesta. En nuestro caso, estos valores fueron colectados a partir de un análisis de la literatura disponible para la producción de nanotubos (Chieng-Cheng Tsai, 2004) (Chien-Cheng Tsai, 2005) (Ruelas, 2009) (Mercado, 2010) (Garcia, 2011).

Concentración de NaOH	Temperatura	Tiempo
7 M	120° C	30 h.
5 M	150° C	72 h.

Tabla 2.1 Valores elegidos para las variables en estudio.

Además de los 8 experimentos contemplados por el diseño factorial, es aconsejable efectuar un número de repeticiones de los mismos o experimentos a valores intermedios de las variables para evaluar el error estándar de experimentación.

A partir de estas relaciones puede construirse una tabla conocida como matriz de diseño, de tal manera que los valores de las variables quedarán denotados por +1 ó -1 de acuerdo al nivel de experimentación (Tablas 2.1 y 2.2). El orden en el cual serán efectuados los experimentos fue elegido al azar. Lo anterior con el objeto de evitar introducir algún tipo de sesgo en la experimentación. La ventaja más grande que posee el diseño factorial sobre otros es que a través de éste se detectan interacciones entre las variables. Los niveles se refieren al número de valores que pueden tomar nuestras variables.

En nuestro caso, los niveles son 2 y las variables son 3, de tal forma tenemos que $2^3 = 8$, razón por la cual tendremos que se realizar 8 experimentos en total. En la siguiente Tabla se resume lo anteriormente mencionado en una matriz de diseño:

MATRIZ DE DISEÑO			
EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	θ (hr)	[NaOH] (M)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

SÍMBOLO	TEMPERATURA (T°)	θ (hr)	[NaOH] (M)
+	150	72	7
-	120	30	5

Tabla 2.2 Matriz de diseño factorial original.

De acuerdo al diseño anterior, posteriormente se realizó una aleatorización de los experimentos con el fin de no introducir sesgos en la experimentación. Quedando el orden experimental de la siguiente forma:

ORDEN EXPERIMENTAL			
CATALIZADOR	TEMPERATURA (°C)	θ (hr)	[NaOH](M)
1	120	30	7
2	120	30	5
3	150	30	7
4	150	30	5
5	120	72	7
6	120	72	5
7	150	72	7
8	150	72	5

Tabla 2.3 Matriz de diseño.**Error estándar.**

A fin de analizar el posible error experimental es necesario realizar una réplica de una proporción de los experimentos. Una vez determinado el número adecuado de réplicas, estas se eligen al azar dentro de los experimentos establecidos previamente.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL TiO₂.

La caracterización de los compuestos de TiO₂ se realizó mediante las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), medición del Área Superficial Específica con el método de BET, y se determinó su brecha de energía (Gap) mediante espectroscopia UV.

2.4.1 Microscopia de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una de las más conocidas técnicas de caracterización y más usada para la observación de superficies.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad.

El haz de electrones se ajusta utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de oro o grafito si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.



Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL Mod.JSM-6400 con microanalizador Bruker Mod. X-Flash 4010 Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.

Para el análisis del catalizador, primero se metalizó con una capa fina de cobre, ya que es un material semiconductor; se colocó sobre un porta muestra y finalmente se introdujo al equipo para ser analizado. Las condiciones de trabajo fueron 20 keV y 10^{-6} Torr.

2.4.2 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction), es una técnica analítica no destructiva; una herramienta de trabajo de extraordinaria utilidad en distintas disciplinas científicas y tecnológicas, debido a la variedad de información que proporciona. El campo de aplicación más importante de esta técnica es la identificación de fases cristalinas presentes en muestras sólidas o en polvo, en su aspecto cualitativo. La identificación se realiza comparando el *difractograma* de la muestra a identificar, con los patrones experimentales registrados en una base de datos. Cada sustancia cristalina produce su propio espectro de difracción, que es característico para esa sustancia. De esta forma, en una mezcla cada una de las sustancias que la componen da lugar a un difractograma propio y característico. En el capítulo III se presenta información acerca de los distintos difractograma de los catalizadores. Una de las propiedades característica de los rayos X es que interaccionan con la materia existiendo la posibilidad de que difracten con ella. La difracción se produce cuando la unión entre las partículas, sean átomos o moléculas, tienen una distancia similar a la longitud de onda de radiación. Cuando esta radiación después de interaccionar con la materia se encuentra en fase, la intensidad aumenta de forma sinérgica. Cuando la radiación difractada no se encuentra en fase, se intercepta y se destruye (fig. 2.5).

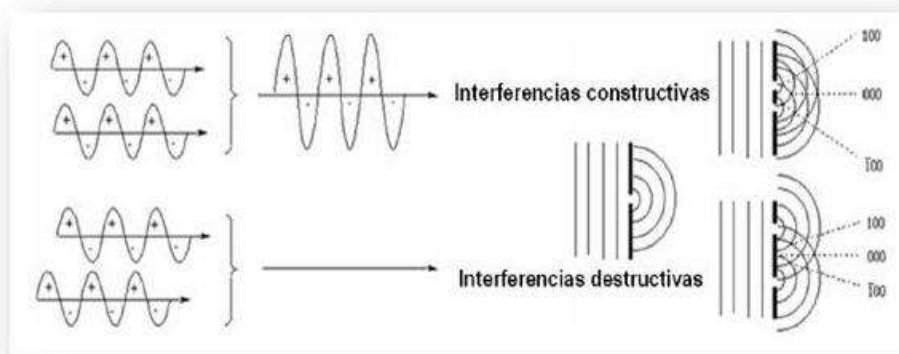


Fig. 2.5 Difracción de ondas constructivas y destructivas

Cuando la materia está ordenada de manera periódica en el espacio, las interferencias elásticas tanto destructivas como constructivas permiten obtener un número discreto de direcciones conservadas. Las ondas difractadas se recogen con una película o sensor que permiten representar un difractograma, el cual es característico de cada material y está

relacionado con su estructura cristalina. Estas propiedades se usan en la difracción de rayos X ya que permiten elucidar la estructura de muchos compuestos cristalinos.

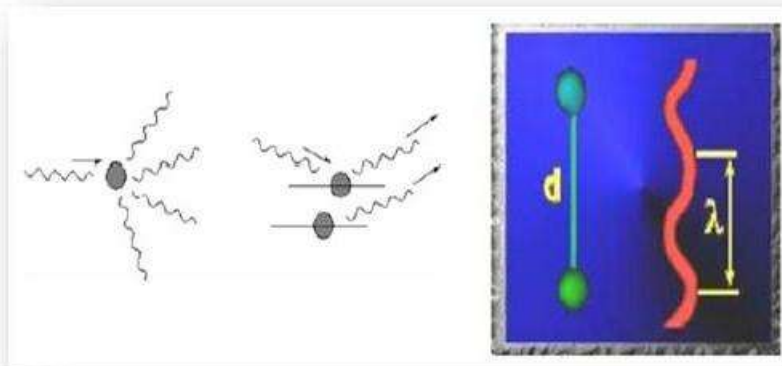


Fig. 2.6 Esquema del fenómeno de difracción de rayos X por reflexión donde se representa la longitud de onda de la radiación



***Fig. 2.7 Difractómetro de Rayos Siemens Mod. D5000
Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH***

El equipo empleado contiene un ánodo de cobre, y las condiciones de trabajo fueron 45 KeV y una corriente de excitación de ánodo 40 mA. El barrido se efectuó de 10 a 70 grados.

2.4.3 Área superficial por el método Braunauer-Emmett-Teller (BET).

Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un sólido completamente limpio, parte del mismo se une a la superficie en forma de capa adsorbida. Al sólido se le conoce generalmente como el adsorbente y al gas como adsorbato.

Cualquier sólido puede adsorber una cierta cantidad de gas, la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son por lo general, sólidos muy porosos y polvos muy finos. La relación que existe, a una temperatura constante, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como *isoterma de adsorción*.

El método utilizado para la determinación de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en el equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atmósfera. Bajo estas condiciones se puede adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa molecular.

Se conocen varias isotermas que nos permiten conocer el fenómeno de adsorción de un gas en la superficie de un sólido, de modo que la concentración de la especie adsorbida puede ser expresada por la relación

$$\frac{V}{V_m} = \theta$$

del volumen V al máximo volumen V_m que es adsorbido, y esto define la fracción del recubrimiento θ . Las isotermas principales en las que se basa el método de medición de área superficial son la de Langmuir y la de Braunauer-Emmett-Teller.

La ecuación de la isoterma de BET, es una generalización de la ecuación de la isoterma de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapas. Al igual que para la derivación de Langmuir, se considera que el sistema está en equilibrio.

En esta teoría la hipótesis fundamental es que ocurren multicapas desde el principio de la adsorción, antes de que se forme una monocapa, empiezan a formarse multicapas. La otra hipótesis que se tiene en cuenta en la ecuación de BET, en la cual las interacciones laterales

entre las moléculas de adsorbato son despreciables. Brunauer, Emmett y Teller adaptaron la ecuación anterior para adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado siguiente:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{cV_m P_o}$$

donde

P_o = Presión de vapor o de saturación

c = Constante para cada temperatura y para sistemas gas-sólido.

La ecuación anterior es una forma muy conveniente, debido a que una gráfica de $\frac{P}{V(P_o - P)}$ contra $\frac{P}{P_o}$ puede dar una línea recta, donde la intersección al origen (cuando P/P_o tiende a cero) es $1/V_m c$, y la pendiente de la recta es $\frac{c-1}{cV_m}$, de esta forma se puede evaluar de la pendiente y del punto de intersección, las constantes V_m y c , que son:

V_m = el volumen de gas requerido para formar una monocapa adsorbida

$$c = e^{(Q_1 - Q_v)/RT}$$

Para medir el área superficial, se pesó el porta muestras vacío con su adaptador, colocamos una cantidad del catalizador en el porta muestra, y se llevó a calentamiento a una temperatura de 100 °C durante 20 minutos para eliminar la humedad; se dejó enfriar y se volvió a pesar, para conocer por diferencia la cantidad de muestra. Se colocó en el equipo, se calibró, se midió la adsorción y posteriormente la desorción. Finalmente se obtuvieron las cuentas de gas adsorbido para la calibración del equipo. Es importante conocer la temperatura y presión ambiente a la cual se trabajó y la cantidad colocada en el porta muestra. Estos datos son introducidos al computador el cual está programado para obtener el área superficial total y específica.



Fig. 2.8 Determinación del Área Superficial. a) Porta muestra y adaptador, b) calentador, c) equipo de medición del área superficial.

2.4.4 Banda Prohibida: GAP

La banda prohibida (en inglés band gap), es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

El estado fundamental, de menor energía, en el que se encuentran los electrones se denomina banda de valencia. La siguiente banda de energía permitida se encuentra vacía en los aislantes y se denomina banda de conducción. Para que los electrones se ubiquen en banda de conducción es necesario que superen la diferencia de energía o banda gap (N. Di Fiori, 2001).

El desarrollo experimental consistió en medir la absorbancia de una solución que contenía aproximadamente 0.02 g de catalizador disueltos en 50 mL de agua; analizada en un intervalo de longitud de onda de 300 a 800 nm.



Fig. 2.9 Material y equipo utilizado para determinación de la brecha de energía

2.5 PRUEBAS DE FOTODEGRADACIÓN

2.5.1 Azul de Metileno

Para realizar la prueba de actividad en reacciones de degradación de cada una de las muestras obtenidas de TiO_2 fue necesaria la construcción de un sistema de reacción el cual se describe a continuación:

La reacción de degradación en este apartado fue para el azul de metileno (colorante), donde se construyó un sistema de reacción que consta básicamente de un sistema de agitación, un reactor batch, un compresor y una lámpara de Luz Ultravioleta. La reacción se efectuó a temperatura ambiente, preparándose una solución acuosa madre de azul de metileno de concentración 10ppm, la cual se utilizó en las pruebas posteriores. La cantidad utilizada de muestra fue de 0.1 g de catalizador de TiO_2 para cada 100 mL de solución. El seguimiento de la reacción se realizó haciendo uso de un espectrómetro Uv-Vis (modelo Spectrophometer Jenway 6320D, a una longitud de onda de 650λ).

La técnica de experimentación consistió en mezclar 0.1 g de uno de los catalizadores antes preparados; estos se colocaron en un vaso de precipitados con 100 mL de la solución 10 ppm de azul de metileno. Estos se mezclaron durante 5 minutos para evitar consideraciones erróneas por efectos de adsorción, y posteriormente se colocaron en el equipo de reacción con la lámpara de luz ultravioleta con las siguientes especificaciones: salida: 10 mW/cm^2 350 - 450nm, entrada de energía: 120V/60Hz ó 220V/50Hz, área de exposición: $5" \times 1 \frac{3}{4}"$, dimensiones: $2 \frac{1}{2}"\text{W} \times 12"\text{H} \times 1"\text{D}$, peso: 453 g, y la bomba de oxigenación. Se tomaron muestras de la solución cada 10 o 15 minutos; dichas muestras posteriormente se centrifugaron y se midió su absorbancia en un espectrofotómetro en una longitud de onda de 650 nanómetros.

Es importante subrayar que de manera previa, se realizó una curva de calibración con diferentes concentraciones de azul de metileno, para que a través un modelo matemático lineal ($Y = mx + b$) que esta presenta, se pueda determinar la concentración en función de la absorbancia en cualquier punto sobre la curva al realizar cualquier reacción con la solución de azul de metileno.



Fig.2.10 Secuencia para el desarrollo del experimento para determinar las curvas de fotodegradación.

2.5.2 Lignina

Para la determinación de la fotodegradación de la lignina se empleó un sistema experimental que consta de un reactor con agitación tipo batch (modelo Prendo Foto Q 200) una lámpara de luz UV empleando una potencia de 175 watts. Los cambios en concentración fueron seguidos a una longitud de onda de 387 nanómetros en un espectrofotómetro (modelo Hach DR/4000U).

De manera previa 0.01 gramos de lignina se disolvieron en 5 mL de una solución de NaOH 0.5M y se mantuvo en agitación, aforando a 1000 mL, ajustando el pH a 8; para así obtener una solución de 10 ppm. En la figura 2.9 se muestra el procedimiento de la preparación de la solución.

Se realizaron dos tipos de experimentaciones, una con lignina sintética y posteriormente otra con agua residual de la papelera, la cual contiene lignina. Se hicieron ambas experimentaciones para lograr hacer una comparación del comportamiento de la lignina sintética con la lignina del agua residual, ya que el efluente desecha otra serie de componentes que podrían llevar a conclusiones erróneas nuestro estudio.

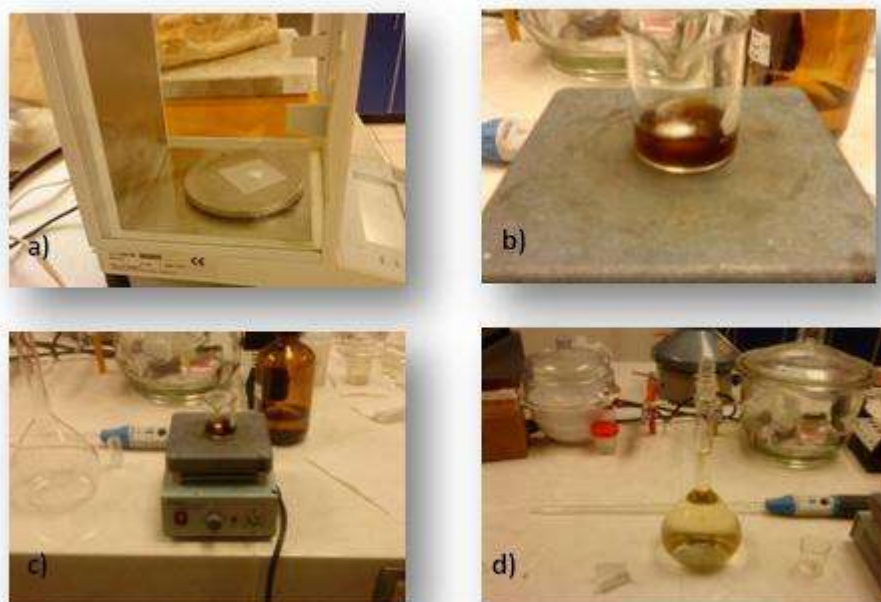


Fig. 2.11 Preparación de la Lignina a 10 ppm.

Por esta razón, fue necesario hacer caracterizaciones al agua del efluente, con la intención de conocer la composición química y física del agua residual de la papelera.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTE EN INDUSTRIA PAPELERA

A fin de conocer en más detalle las características fisicoquímicas de los efluentes de la industria papelera se llevaron a cabo análisis de DBO_5 , DQO, Temperatura, pH, Sólidos Suspendedos Totales.

Así mismo, se realizó la determinación del color (de mayor peso para nuestro caso de estudio). El color en el agua, puede estar asociado a sustancias en solución (color verdadero) o a sustancias en suspensión (color aparente). El primero es el que se obtiene a partir de

mediciones realizadas sobre muestras filtradas por membranas de 0.45 μm , mientras que el segundo proviene de mediciones directas sobre muestras sin filtrar.

La concentración de sustancias como la materia vegetal en descomposición, tipo de ligninas, taninos, ácidos húmicos, fulvicos, algas, etc., son las causantes de color en cuerpos de aguas naturales, así como también algunos minerales disueltos como el hierro y magnesio. En vertimientos industriales o en cuerpos de agua afectados o contaminados por éstos, el color se asocia necesariamente al tipo particular de actividad asociada al vertimiento. El color predominante en el primer caso, varía desde una tonalidad amarilla hasta una tonalidad café; en el segundo casi el color puede ser muy variable, dependiendo de la actividad asociada con el vertimiento.

Teniendo en cuenta que en las aguas naturales los colores predominantes varían desde diferentes tonalidades amarillas hasta colores pardos o café claro y al hecho mismo de que estas tonalidades pueden ser simuladas con bastante aproximación por soluciones de cloroplatino de potasio a diferentes concentraciones, se ha adoptado esta referencia para expresar la magnitud de del color en muestras de aguas naturales.

La unidad de color adoptada internacionalmente como referencia, es la equivalente a una solución de cloroplatino de sodio que contenga 1.0 mg de platino por litro de solución. La escala, para medición directa, se extiende desde 1 hasta aproximadamente 500 mg/l de Pt. Esta forma de expresar el color, se conoce más genéricamente como la “Escala de Hazen” y se expresa en términos de Pt/Co, debido a que las soluciones de platino, generalmente se les asocia con una pequeña cantidad de cloruro de cobalto, con el objetivo de intensificar el color y el brillo de las soluciones de cloroplatino.

Con el propósito de obviar el uso de soluciones en la determinación del color, se han diseñado equipos en los que se compara el color de las muestras, ya no frente a la coloración de soluciones de Pt/Co, sino a “discos coloreados” cuyos colores se corresponden a la escala de Hazen. Las mediciones se pueden realizar por colorimetría visual o por fotometría, utilizando un fotómetro capaz de medir entre 575 y 585 nm y un conjunto de soluciones patrón de Pt/Co siendo este último lo que prácticamente se utilizó para las mediciones de este caso de estudio (Wilson, 2005). Con esto, se puede adoptar un panorama de medición de color y relacionarlo con la lignina, porque forma parte de los “órgano-colorantes” que contiene la madera de gran cantidad, importancia y contenido. Así que el propósito de tomar la cantidad de color en

unidades de Pt/Co es para tener un parámetro de medición el cual está directamente relacionada la concentración de lignina para la coloración del agua. Sabemos que a mayores concentraciones de lignina en el efluente el color aumentará y con el tratamiento que se plantea en este trabajo, esta molécula será sometida a fotoactividad catalítica en presencia de los catalizadores nanoestructurados de TiO_2 y así conocer la degradación que sufre de esta macromolécula.

Los demás análisis efectuados se realizaron bajo normas y los detalles experimentales se describen en el apéndice D.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos a través del uso de las diferentes técnicas de caracterización para las nanoestructuras sintetizadas bajo el diseño factorial y con un orden alternado de experimentación. Así mismo, se discuten estos resultados en función de su efecto en la actividad fotocatalítica presentada por las diferentes estructuras.

Primero que nada se presenta la tabla 3.1 donde se describe el arreglo del diseño factorial donde se muestra la combinación de las variables a tratar (T , θ y $[\text{NaOH}]$) con las cuales se da lugar a las distintas morfologías de los catalizadores después de darles un tratamiento a diferentes condiciones y se observa que en función de cada arreglo experimental, la nanoestructura cristalina varía.

Sin embargo, una vez que se aplica una aleatoriedad de los experimentos de esta matriz, el orden experimental queda como sigue:

ORDEN FACTORIAL	ORDEN EXPERIMENTAL	T °C	Tiempo (hrs)	[NaOH], M
0	0	-	-	-
1	2	120	30	5
2	4	150	30	5
3	6	120	72	5
4	8	150	72	5
5	1	120	30	7
6	3	150	30	7
7	5	120	72	7
8	7	150	72	7

Tabla 3.1 Diseño factorial 2^3 .

3.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La morfología de la superficie de los arreglos de nanotubos de TiO_2 se caracterizó por medio de microscopia electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). El equipo utilizado fue el descrito en la sección de desarrollo experimental.

3.1.1 Formación de Nanoestructuras de Óxido de Titanio.

En las siguientes figuras se presentan los resultados de la técnica para la formación de nanoestructuras, mostrando la morfología de los catalizadores así como las diferentes fases de crecimiento de nanotubos de óxido de titanio. En las imágenes, se observan cristales obtenidos a partir del isopropóxido de titanio por métodos químicos (sol-gel) así como, los sintetizados mediante el método hidrotérmico, aplicando el diseño factorial propuesto a partir del cual, se da lugar a la formación de los nanotubos TiO_2 (en fase anatasa).

En la figura 3.1 se observan inicialmente estructuras esféricas del TiO_2 . Cabe mencionar que esta morfología cristalina corresponde al catalizador en polvo sintetizado previo al tratamiento para el desarrollo de los nanoestructuras.

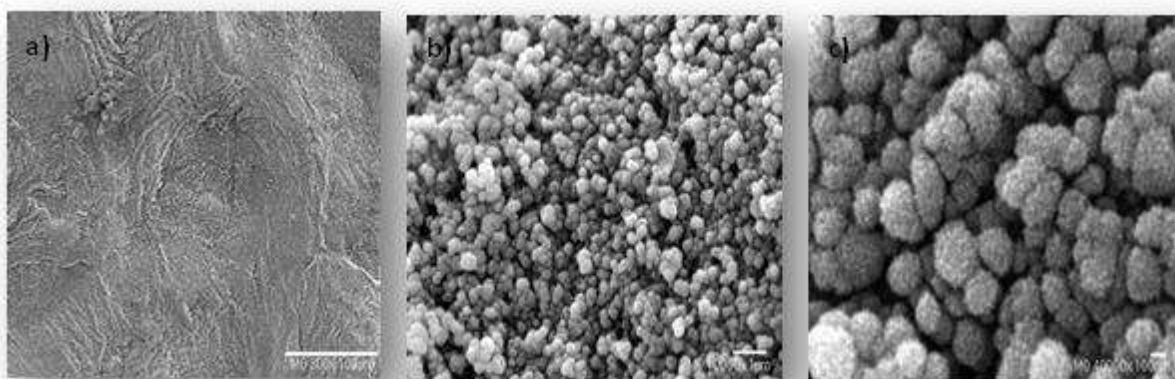


Fig. 3.1 Catalizador de TiO_2 obtenido a partir del isopropóxido de titanio.
(a) 300X, (b) 10,000X, (c) 40,000X.

La imagen 3.1 nos permite apreciar que a simple vista se observan cúmulos de partículas del orden de media micra, e inclusive de tamaño inferior, ver Fig. 3.1 (b). Una

vez que se incrementa la amplificación, se observa con claridad que estos cúmulos de partículas contienen una gran cantidad de granos mayores al orden de nanómetros.

En la figura 3.2 (*Catalizador 1: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $\theta = 30\text{ h}$, $[\text{NaOH}] = 7\text{M}$*), se observan cristales de $100\text{ }\mu\text{m}$, sin embargo, una magnificación de $10\,000\times$ nos permite ver que en realidad se cuenta con un material poroso donde se aprecia la formación de los nanotubos. Estos a su vez, parecen tener longitudes del orden de $1\text{ a }2\text{ }\mu\text{m}$ (1000 nm o 2000 nm) y con espesores aparentes 100 nm .

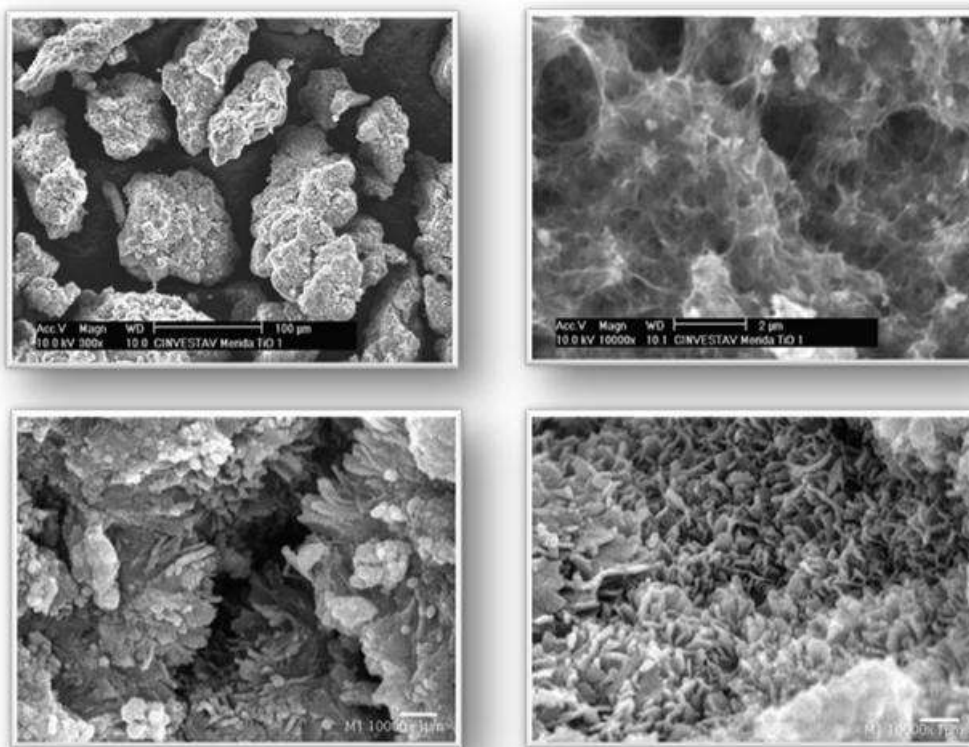


Fig. 3.2 Imagen de Microscopía de Barrido del TiO_2 obtenido a 120°C , 30h y concentración 7M de NaOH .

A continuación, en la figura 3.3 se muestra la imagen del TiO_2 (*catalizador 2*) obtenido a 120°C , 30 horas y *concentración de NaOH 5M* . Tal como puede verse se tiene una gran cantidad de partículas de forma esférica. Se considera que el hecho de haber utilizado una concentración menor de la base con respecto al experimento anterior, no

permitió formar completamente nanotubos en esta secuencia experimental. Las partículas esféricas poseen en promedio un diámetro de aproximado de 2000 nm.

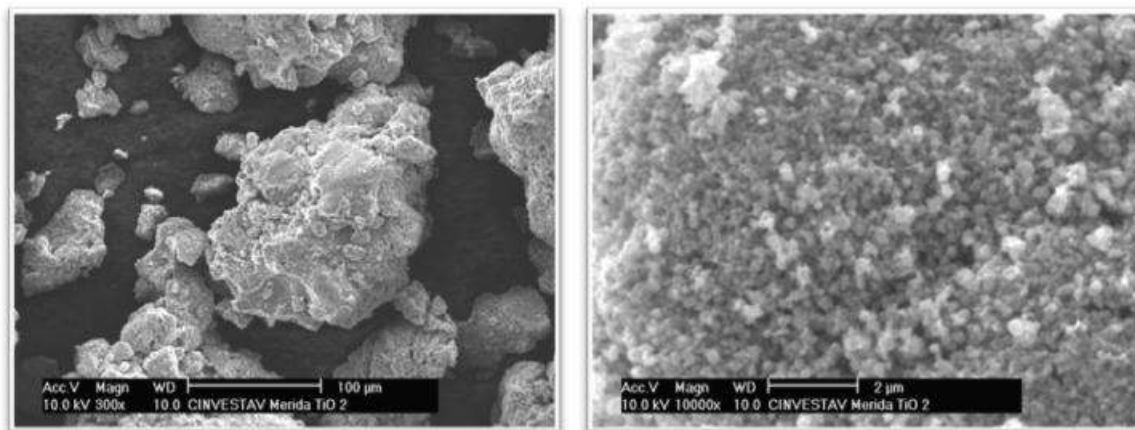


Fig. 3.3 Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 120 °C, 30h y concentración 5M de NaOH.

En la fig. 3.4 se muestra una secuencia del *catalizador 3*, el cual fue tratado a las condiciones **150 °C, 30 horas y $[\text{NaOH}] = 7 \text{ M}$** . Se puede observar en la imagen a) un acercamiento de 300X donde solo se ven cristales en forma granular y en b) con una aproximación de 20000X se nota una serie de filamentos con una extensión aproximada de 500 nm.

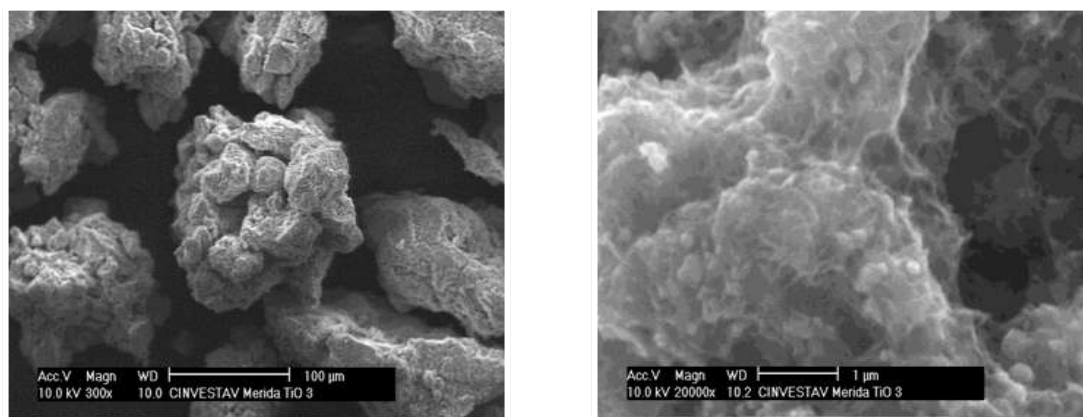


Fig. 3.4 Imagen de Microscopía de Barrido del TiO_2 obtenido a 150 °C, 30h y concentración 7 M de NaOH.

El *catalizador 4* obtenido a las condiciones **150 °C, 30 horas, concentración de NaOH 5 M** es mostrado en la imagen 3.5 donde se observan a) y b) en un acercamiento 300X y 1000X respectivamente, aglomeraciones cristalinas. Por otra parte en c) y d) con un acercamiento de 4000X nanotubos de diámetro inferior a 100 nm y longitud inferior a 1000 nm. Nótese que el tratamiento proporcionado a este catalizador coinciden dos variables con la muestra del catalizador 2, la diferencia en la experimentación es la temperatura, la cual para este caso es de 150 °C.

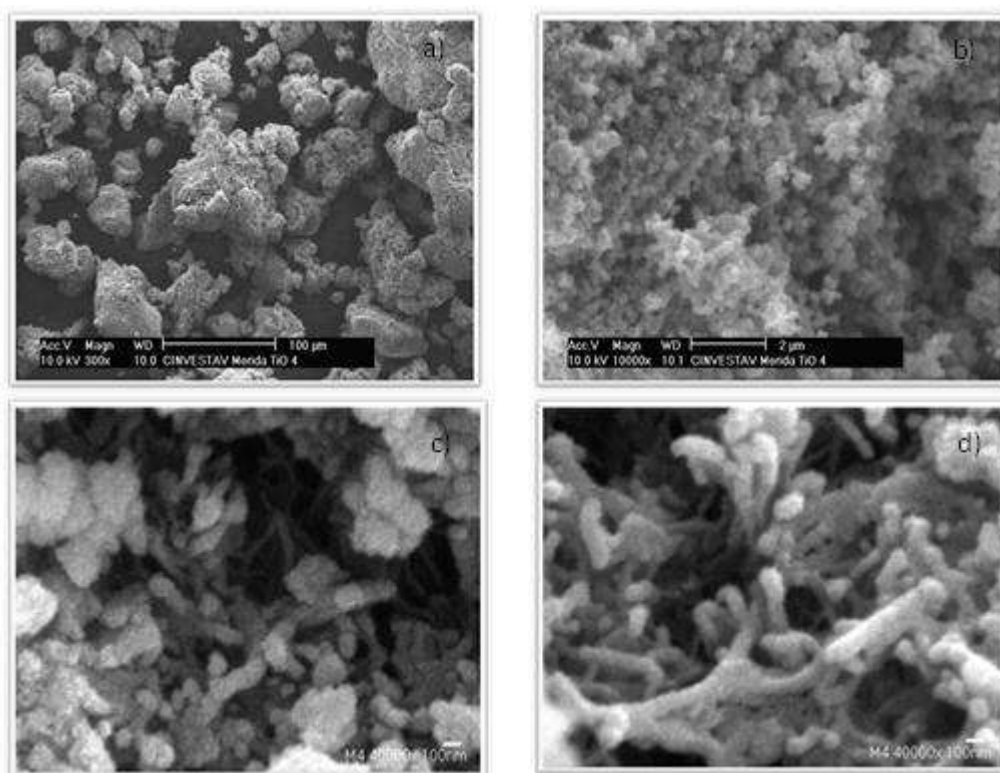


Fig. 3.5 Imagen de Microscopía de Barrido del TiO_2 obtenido a 150 °C, 30h y concentración 5 M de NaOH.

La figura 3.6 nos muestra el catalizador 5 sometido a las condiciones de experimentación de **120 °C, 72 horas y $[\text{NaOH}] = 7 \text{ M}$** . En este caso, también se aprecian cúmulos cristalinos a) con un diámetro que va desde 10 µm hasta 100µm. Mientras que en c) con un acercamiento de 2000X observamos que la longitud de los nanotubos oscila en los 1000 nm.

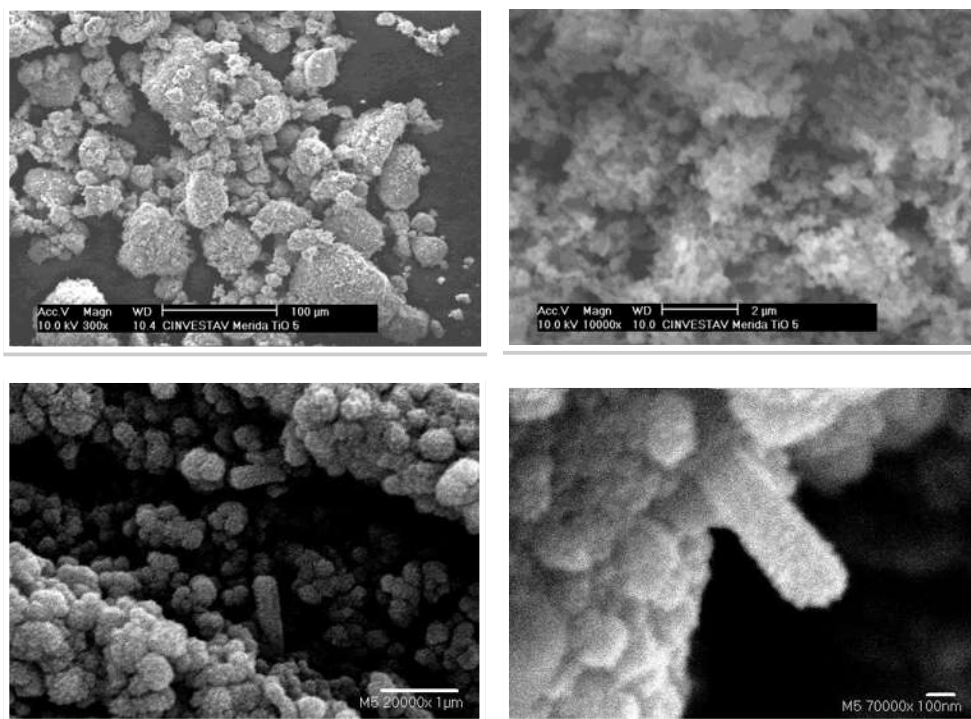


Fig. 3.6 Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 120 °C, 72 h y concentración 7 M de NaOH.

En la Fig. 3.7, se encuentra que los nanotubos que se han desarrollado con el *catalizador 6*, y se tienen partículas esféricas de unos 100 nm de diámetro en conjunto con formas alargadas que probablemente son nanotubos en formación en condiciones de **120 °C, 72 horas y de [NaOH] = 5 M**. Con respecto al experimento anterior (fig. 3.6) se ve que el menor valor del pH es determinante para que se haya completado la estructura de nanotubos.

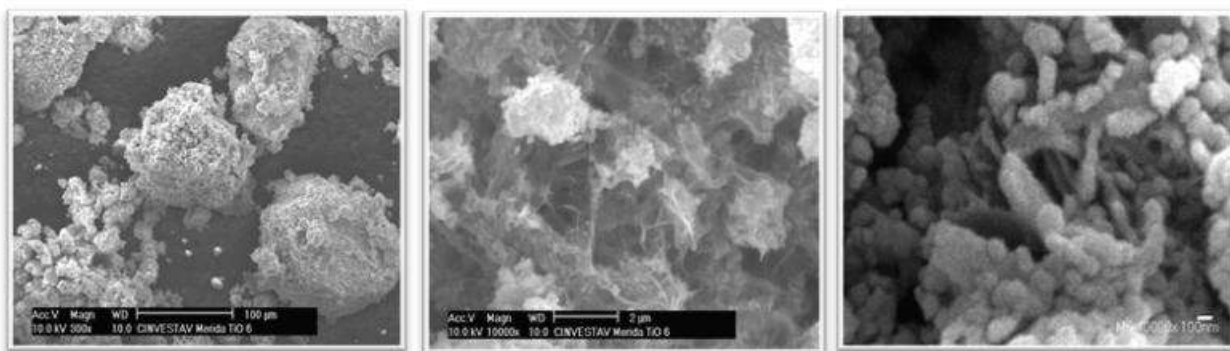


Fig. 3.7 Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 120 °C, 72 h y concentración 5 M de NaOH.

En la Fig. 3.8 con las condiciones de 150 °C, 72 horas y $[\text{NaOH}] = 7 \text{ M}$, para el catalizador 7, se puede apreciar la formación de estructuras en forma de granos sin porosidad aparente mayores a 10 µm. Así mismo se encuentran pequeñas partículas de forma esférica, probables precursores de los nanotubos en una etapa inicial de formación. Sorprendentemente a estas condiciones las cuales son de mayor tiempo, pH y temperatura no se lograron formar los nanotubos.

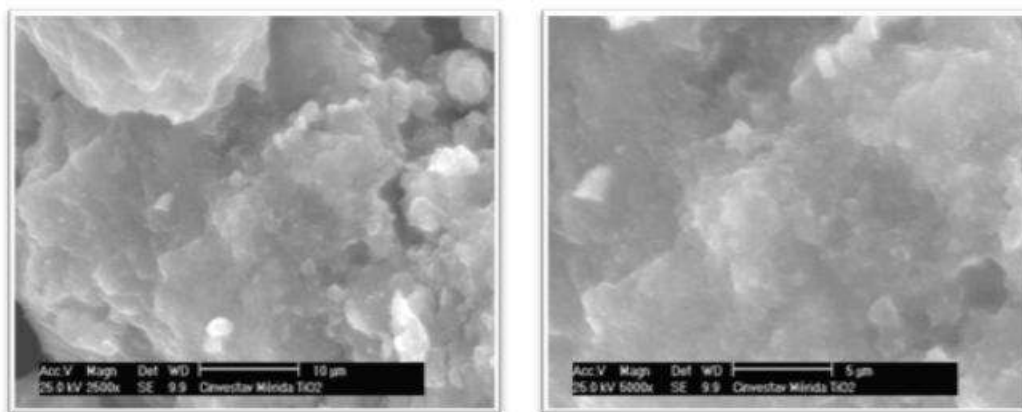


Fig. 3.8 Imagen de microscopía de barrido del TiO_2 obtenido a 150 °C, 72 h y concentración 7 M de NaOH.

En la imagen 3.9 se observa el catalizador 8 ($T = 150^\circ\text{C}$, $q = 72 \text{ h}$, $[\text{NaOH}] = 5 \text{ M}$), el cual cuenta una superficie porosa, con cavidades y se aprecia la formación de nanotubos a 10000 X aumentos.

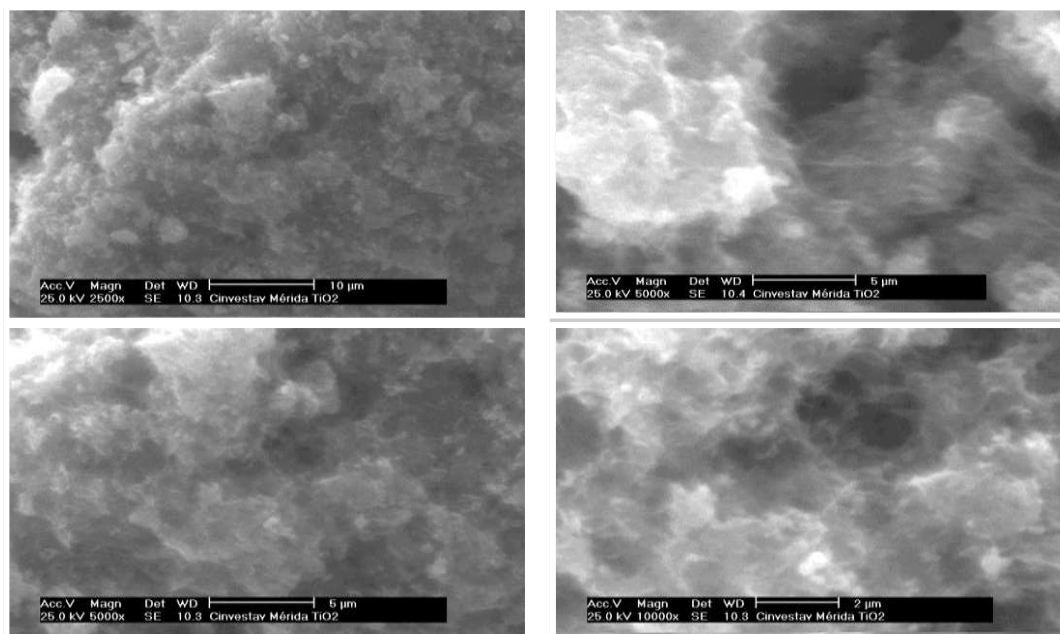
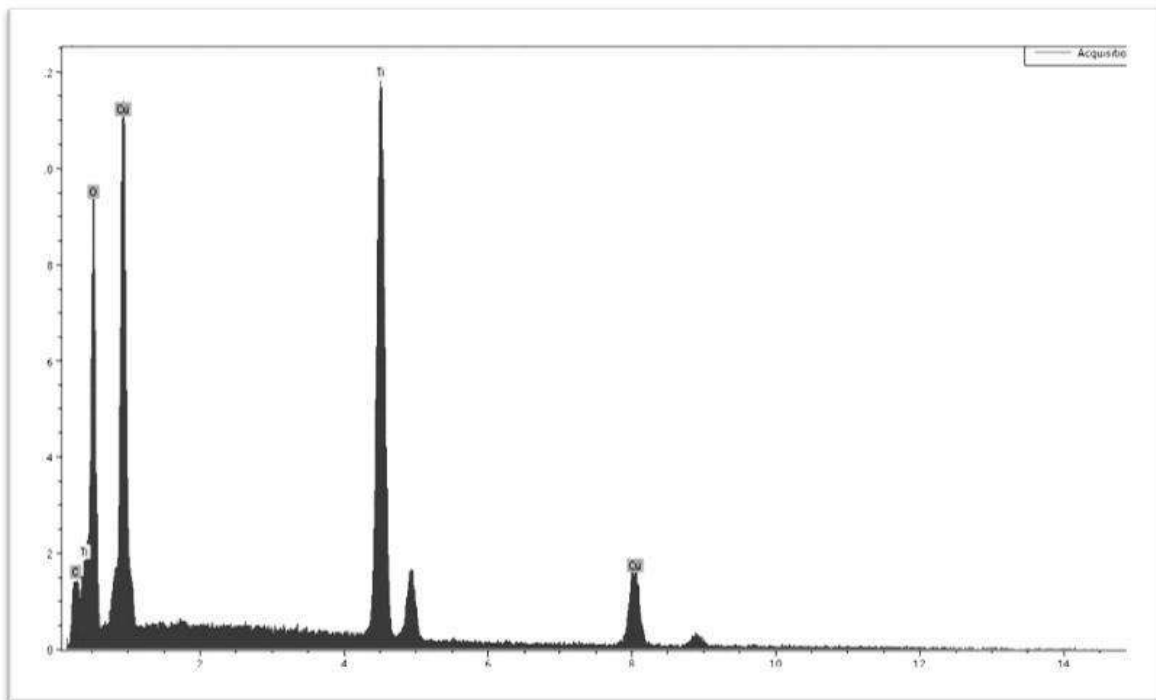


Fig. 3.9 Imagen de microscopía de barrido del TiO₂ obtenido a 150 °C, 72 h y concentración 5 M de NaOH.

3.2.1 Microanálisis de los Catalizadores mediante SEM.

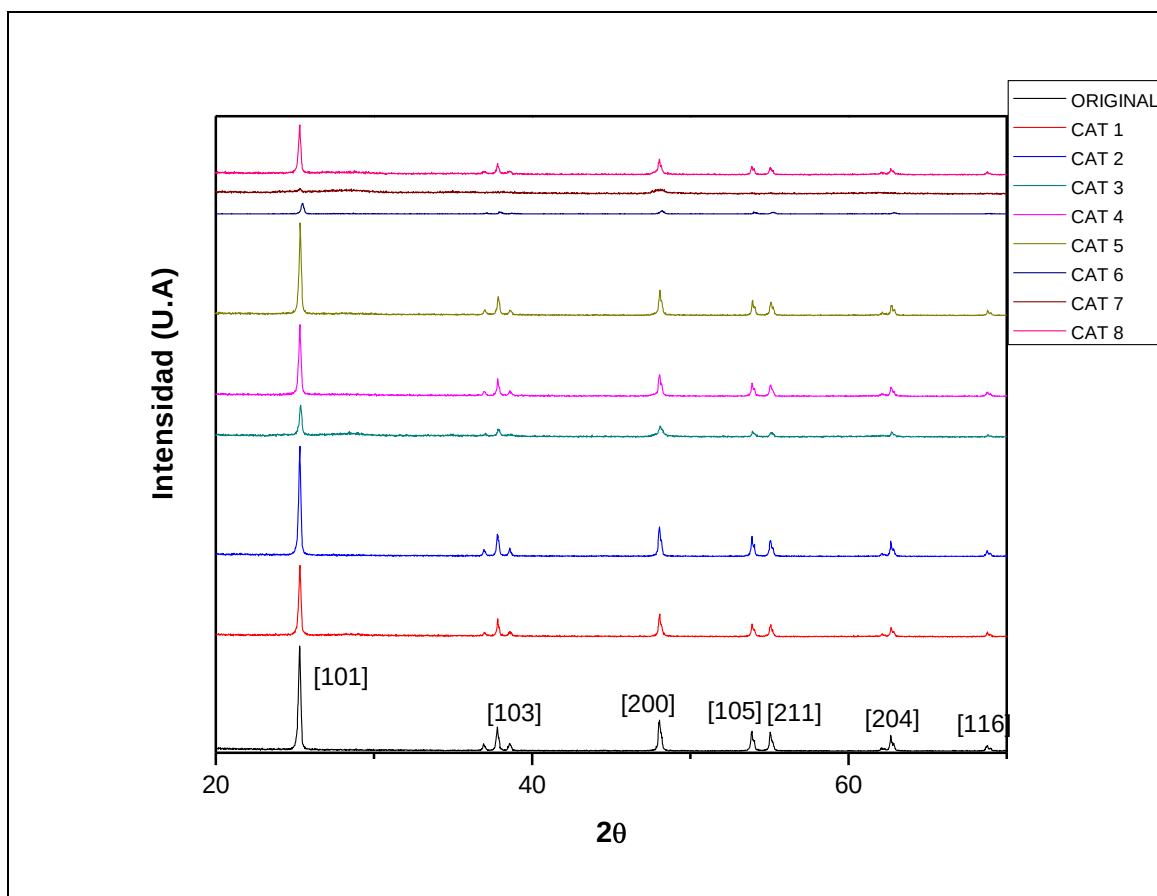
La Gráfica 3.1 nos muestra el espectro del microanálisis que se realizó para determinar la composición química y la posible inclusión de Hidróxido de Sodio (NaOH). Cabe la posibilidad de que hubiese sodio (Na) remanente en la estructura del óxido de titanio como consecuencia del tratamiento hidrotérmico en presencia de NaOH. Lo cual podría traer consecuencias adversas para nuestras reacciones en estudio. Del análisis se desprende, y que no se encontraron trazas de sodio, a excepción del catalizador 6. Tal como se señala en la gráfica 3.1 se identificó al oxígeno, titanio. El cobre señalado corresponde al soporte en el cual se montó la muestra para su observación.



Gráfica 3.1 Microanálisis SEM catalizador de TiO_2 obtenido a partir del isopropóxido de titanio.

3.3 IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Posteriormente se muestran los difractogramas que corresponden a cada uno de los experimentos realizados. Tal como se observa, se encuentra la fase anatasa del óxido de titanio. No se detectó la formación de la fase rutilo. Es común encontrar en la síntesis de óxido de titanio ambas fases. En este caso, si hubiese la fase rutilo esta se encontraría en el nivel de trazas. La figura 3.2e se aprecia que la fase cristalina que prevalece en su totalidad es la anatasa. Se indican los planos cristalinos que corresponden a esta fase de acuerdo con la tarjeta de difracción de la base de datos PCPDF win 2005.



Gráfica 3.2 Difractograma de nanocatalizadores sintetizados por método Hidrotérmico.

3.4 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE EL MÉTODO BET.

La medición del área superficial se realizó en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH mediante un equipo de medición de área superficial Marca Quantachrome Modelo Quantasorb con ayuda del software Quant2 pc, del mismo equipo, se determinaron los resultados mostrados en la tabla 3.2. Ver apéndice A para cálculos del área.

CAT	PESO (g)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m ² /g)
0	0.1220	13.4280
1	0.1311	101.4220
2	0.2204	31.6400
3	0.2223	76.4550
4	0.2643	35.2440
5	0.1731	29.4980
6	0.2546	38.3560
7	0.2261	146.2920
8	0.3525	67.2120

Tabla 3.2 Área Superficial Especifica de los nanotubos.

3.4.1 Análisis de Área Superficial.

De acuerdo a la variación del diseño factorial podemos observar que el área superficial específica de cada nanoestructura cambia significativamente. Así pues nombraremos al catalizador “0” como el que fue sintetizado por el método Sol-Gel únicamente. Los valores 1 a 8 corresponden a las estructuras obtenidas por el método hidrotérmico y bajo el diseño factorial. Los resultados muestran que para todos los casos del diseño factorial las áreas obtenidas son superiores al TiO₂ inicial. Como primer comentario de estos resultados podemos establecer que el método hidrotérmico produce estructuras de tamaño inferior al método sol-gel, y que estas estructuras, poseen una mayor relación área/volumen. Lo que significa que se obtienen estructuras pequeñas pero con mayor área superficial. Al analizar los resultados se encuentra que los experimentos 1 y 7 proporcionan los mejores valores. Lo que hace común a estos experimentos es el la concentración de NaOH que es de 7M, mientras que a continuación, se ubican los experimentos 3 y 8. En donde se tiene un valor mayor de temperatura para ambos casos de 150 °C.

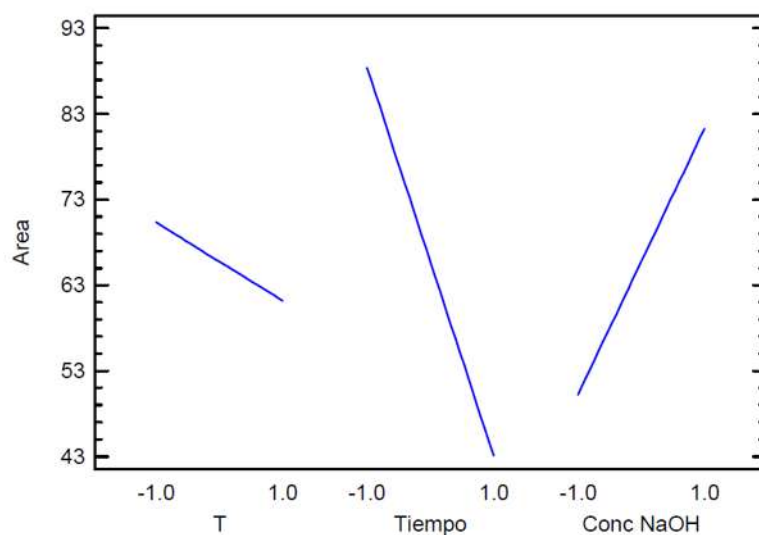
Haciendo un análisis estadístico sobre la influencia de las variables a las cual fueron sometidos los catalizadores en el tratamiento hidrotérmico; en la tabla 3.3 se presentan los efectos estimado para obtener un área. Se presentan las variables y su influencia en el catalizador y el cálculo de su área superficial; estas variables son de acuerdo al diseño

factorial: Temperatura (A), Tiempo (B) y Concentración (C), así mismo, a su vez también se analiza su comportamiento haciendo interacciones con las variables: AB, AC y BC.

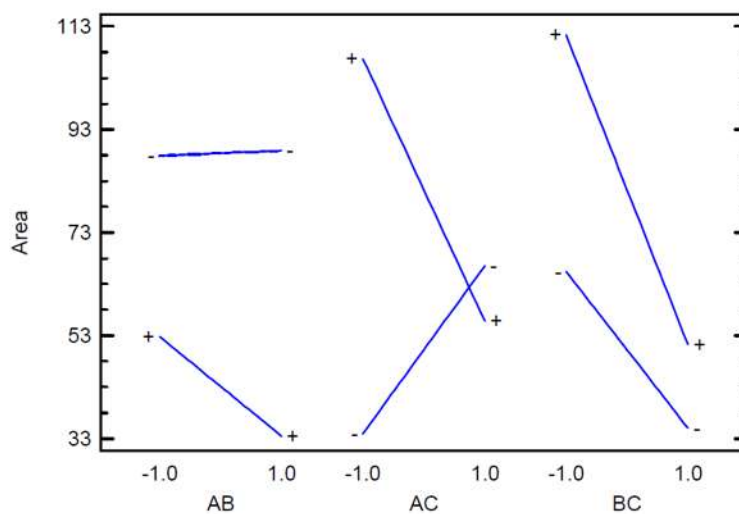
<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	65.7619	14.5651	
A:T	-9.14625	29.1303	1.0
B:Tiempo	-45.2998	29.1303	1.0
C:Conc NaOH	31.0757	29.1303	1.0
AB	-10.1977	29.1303	1.0
AC	-41.7582	29.1303	1.0
BC	-14.8477	29.1303	1.0

Tabla 3.3 Efectos estimados para el área.

En la tabla 3.3, se nota que el factor con mayor importancia es el tiempo con un valor estimado de -45.2998 (no hay que tomar en cuenta el valor del signo), para obtener un mayor área, siguiéndole la concentración y al final la temperatura. También observamos que el método hidrotérmico genera en promedio un valor estimado de 65.7619 m²/g. Por otro lado también vemos que es importante la interacción entre la Temperatura y la concentración. Esto podemos visualizarlo de manera gráfica (gráfica 3.3) donde se ve cómo se comportan las variables; el tiempo, es la línea con mayor pendiente lo cual indica que tiene un cambio muy grande en el área. Lo mismo pasa con la concentración, es muy grande su pendiente indicando que al variar sus valores, el área de las nanoestructuras se llega a modificar en una gran cantidad. Sin embargo, en cuanto a la temperatura, tiene una pendiente pequeña que sí se llega a variar de 150 a 120°C el cambio es pequeño ya que solo cambia unas cuantas unidades. En la gráfica 3.4, se muestra la interacción entre las variables, notándose que tienen un gran peso cuando son combinadas, en esta grafica vemos que las variables interaccionan son la temperatura y la concentración causando que cuando ambas son combinadas en su nivel alto, pueden tener un buen resultado en el área.



Gráfica 3.3 Efectos principales para el área.



Gráfica 3.4 Interacción para el área.

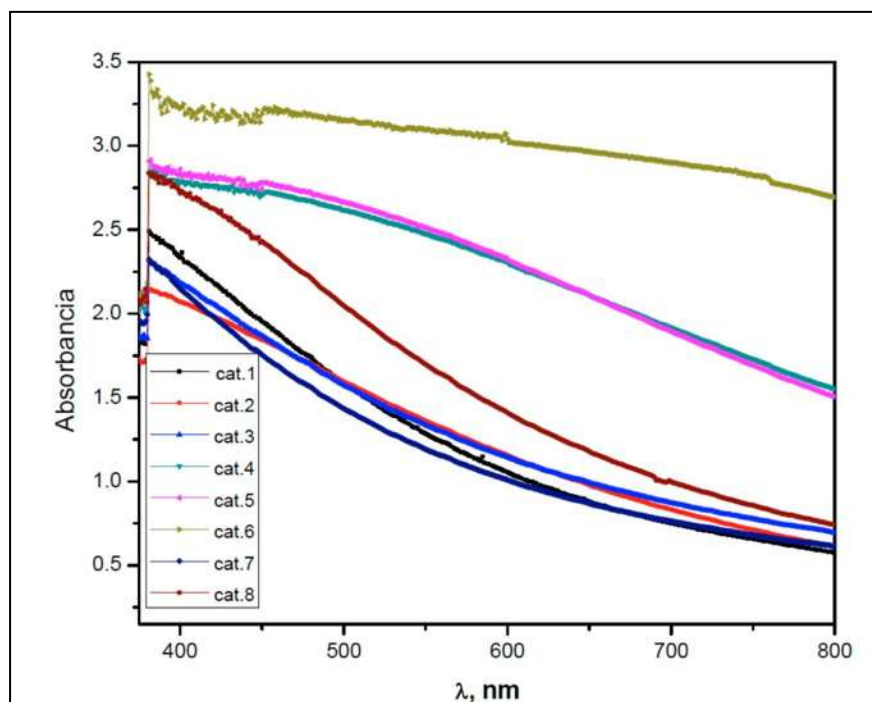
3.5 MEDICIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA: GAP

Para hacer los cálculos de la Banda Prohibida GAP; por sus siglas en inglés **band gap**, fue necesario el Equipo HACHDR/4000U del laboratorio de Ambiental del Posgrado de Ingeniería Química de la UMSNH, donde se tomaron muestras de cada catalizador y se obtuvo el GAP de cada nanoestructura.

En el gráfico que aparece a continuación muestra las curvas de absorbancia como función de la longitud de onda para los catalizadores de TiO_2 que fueron preparados por medio de la síntesis hidrotérmica.

Con UV-Vis se obtienen espectros de absorbancia de cada una de las muestras, en los cuales se pueden distinguir transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) y cercana al infrarrojo (NIR 700- nm).

A partir de esta gráfica es posible determinar el valor de la brecha de energía (GAP) para cada uno de los sistemas. Posteriormente se realiza una transformación de unidades a otras conocidas como *Kubelka-Munk* de acuerdo al procedimiento establecido por estos autores. Ver por ejemplo el artículo de “uso de la espectroscopia de reflectancia difusa para la caracterización óptica de nanoestructuras no soportadas” (A. Escobedo, 2007) para obtener detalles.



Gráfica 3.5 Curvas para la medición de la Brecha de Energía para cada catalizador.

De la misma manera se determinan los valores experimentales para cada muestra. Los cuales se han resumido en la tabla 3.5.

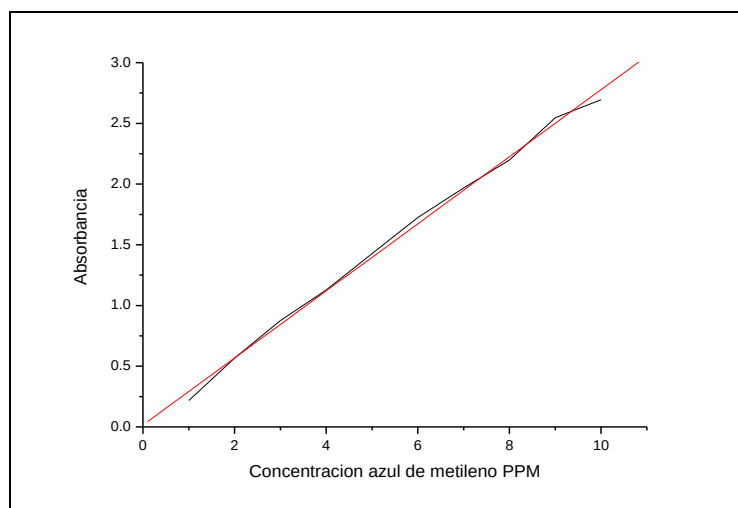
Comparativamente se aprecia que el TiO₂ original, preparado por el método sol-gel posee un valor de 3.2 eV. Este valor coincide con datos extraídos de la literatura [yy]. Los valores encontrados para los otros compuestos oscilan entre 2.90 y 3.95. Las diferencias son muy significativas. Lo cual demuestra que el método de preparación puede dar lugar a estructuras con diversos tamaños que tienen influencia directa en las propiedades electrónicas y consecuentemente tendrán diferentes propiedades catalíticas tal y como se demuestra en el presente trabajo.

Material	GAP Literatura (eV)	GAP Medido (eV)
TiO ₂	3.20	3.20
1		3.88
2		2.90
3		2.90
4		3.95
5		3.15
6		3.20
7		3.90
8		2.90

Tabla 3.4 Determinación de los valores de la brecha de energía para los diferentes catalizadores.

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS DE TiO₂.

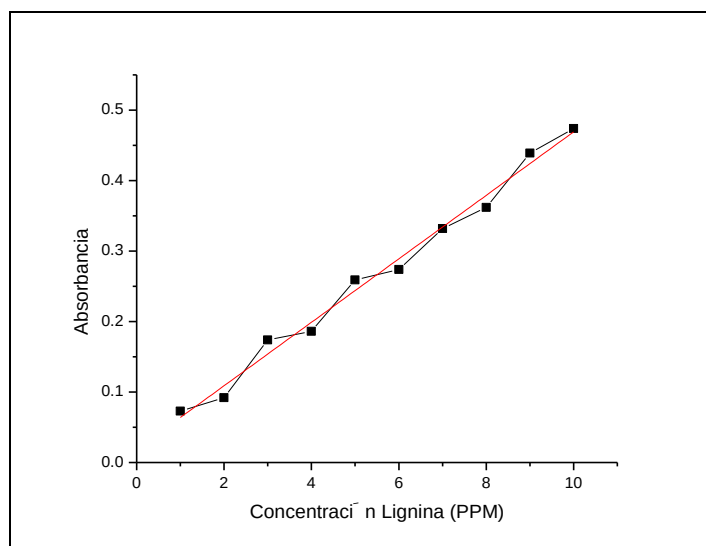
Como se explica en el capítulo II se tuvieron que realizar unas curvas de calibración para que con el modelo matemático que ajuste a la línea recta, se puedan hacer los cálculos para la medición de la concentración en ppm de los colorantes en cualquier parte del experimento de fotodegradación. Las figuras 3.5 y 3.6 se muestran las curvas así como sus respectivos modelos matemáticos ajustados por regresión lineal donde tenemos una ecuación $y = m \cdot x + b$. Los datos experimentales de los colorantes se encuentran en el apéndice C.



Gráfica 3.6 Curva De Calibración para el Azul de Metileno.

Ajustando por regresión lineal nos queda: $y = 0,276 \cdot x + 0,015$ con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,996$.

Lignina



Gráfica 3.7 Curva de Calibración para la Lignina.

Ajustando por regresión lineal nos queda: $y = 0,045x + 0,018$ con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,988$.

Donde para ambas ecuaciones “y” es la absorbancia y “x” es la concentración en ppm del colorante, así podemos despejar la “x” de cualquiera de las ecuaciones y; en la experimentación ir tomando las diferentes absorbancias a lo largo del tiempo para conocer la concentración de los colorantes artificiales en cada punto.

Para las pruebas de actividad fotocatalítica de cada nanoestructura, se tomaron las soluciones de los colorantes artificiales a 10 ppm para cada caso (como se explicó en el capítulo II); también se le aplicó la fotodegradación al efluente directo de la papelera para comparar la actividad que los catalizadores presentan en un caso real. Así mismo, se hizo un análisis previo de la caracterización del efluente de la industria papelera. A continuación se presentan algunas propiedades que contiene el efluente antes del tratamiento que le aplican en su planta tratadora de agua residual dándonos los siguientes resultados [ver apéndice D]:

MÉTODO	MEDICIÓN
DBO₅ (ml/L)	109.11
DQO (ppm)	1912
pH	8.8
COLOR (U Pt-Co)	1830
Sólidos Suspendidos Totales (g/mL)	1.88 e⁻⁵
Sólidos Sedimentables (g/mL)	0.001
Cantidad de Lignina en Efluente	Determinación de DQO

Tabla 3.5 Caracterización del efluente.

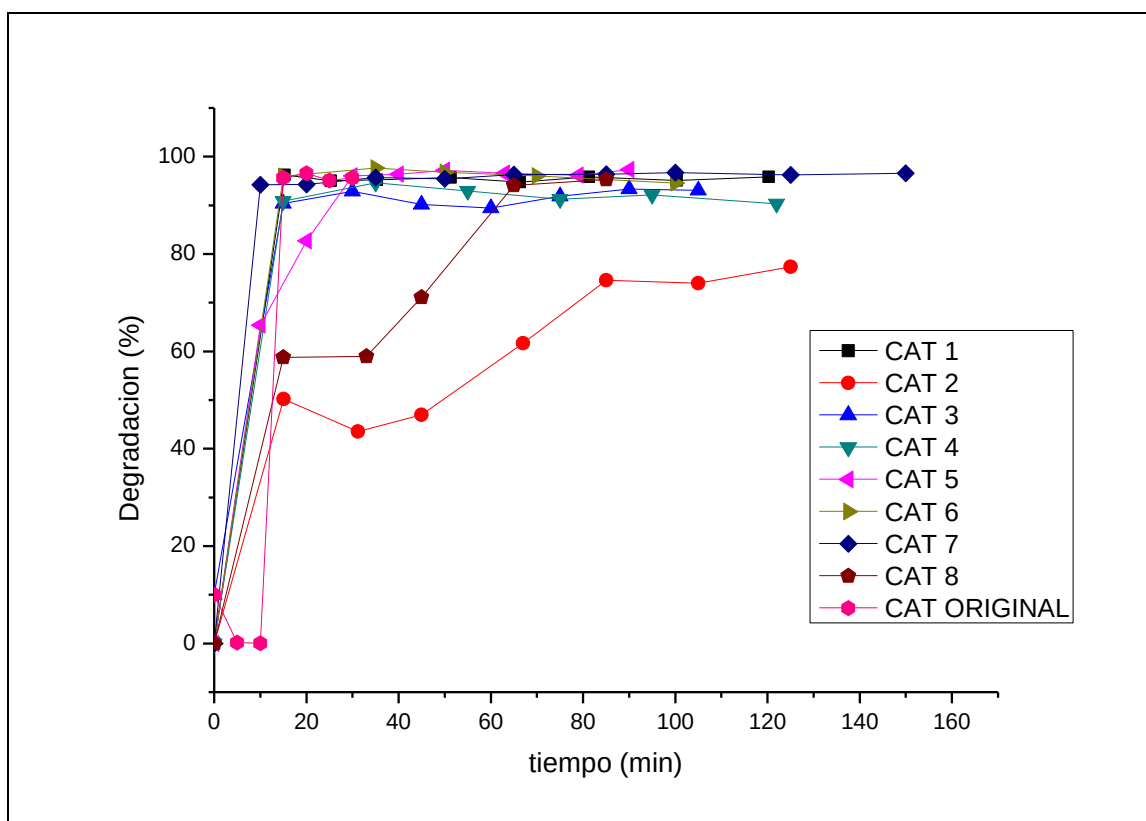
Con estos resultados es posible plantear una estrategia de tratamiento para el agua residual de la industria papelera antes de someterla a fotodegradación. Cabe mencionar que la cantidad de lignina que contiene el efluente se estimó de manera indirecta a través de un balance de materia y de acuerdo a estudios previos realizados a la madera sólida, ya que la determinación de la lignina en forma analítica es muy compleja debido a la macromolécula que presenta esta [ver apéndice D.5*].

3.6.1 Actividad Fotocatalítica:

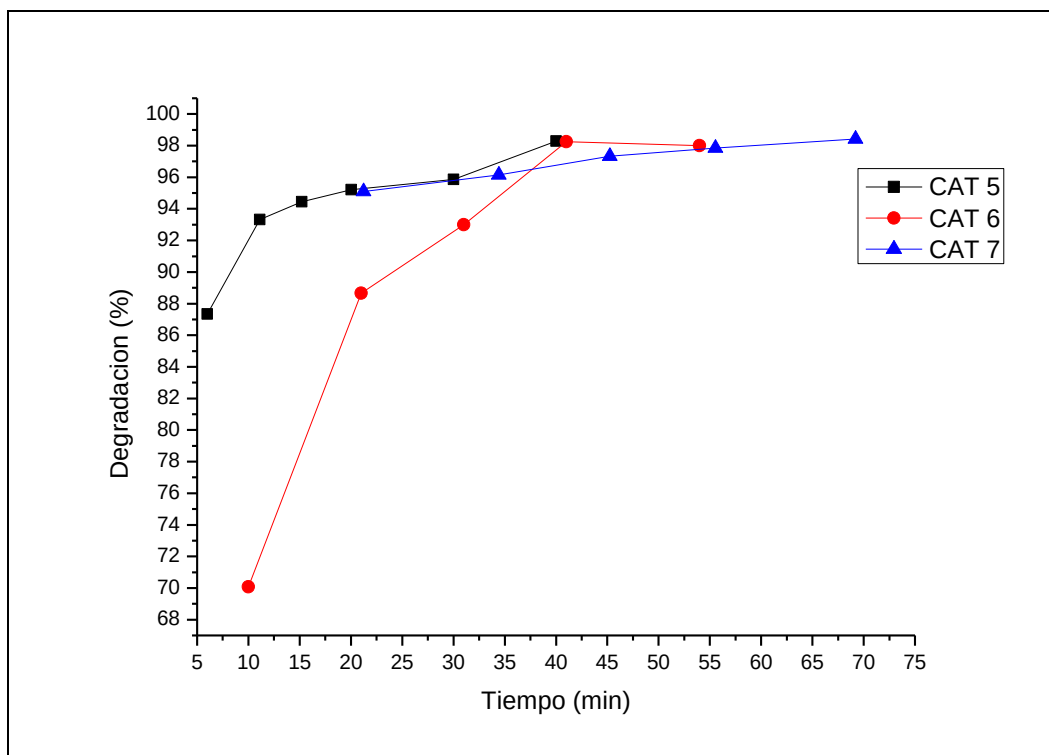
A continuación se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica que corresponde a cada una de las diversas nanoestructuras obtenidas mediante la aplicación del diseño factorial [ver apéndice C.2]:

Las gráficas 3.7 y 3.8 muestran, respectivamente, los resultados de la concentración en ppm mediante las pruebas de actividad para el compuesto azul de metileno y lignina artificiales en función de la absorbancia tomada en un tiempo determinado.

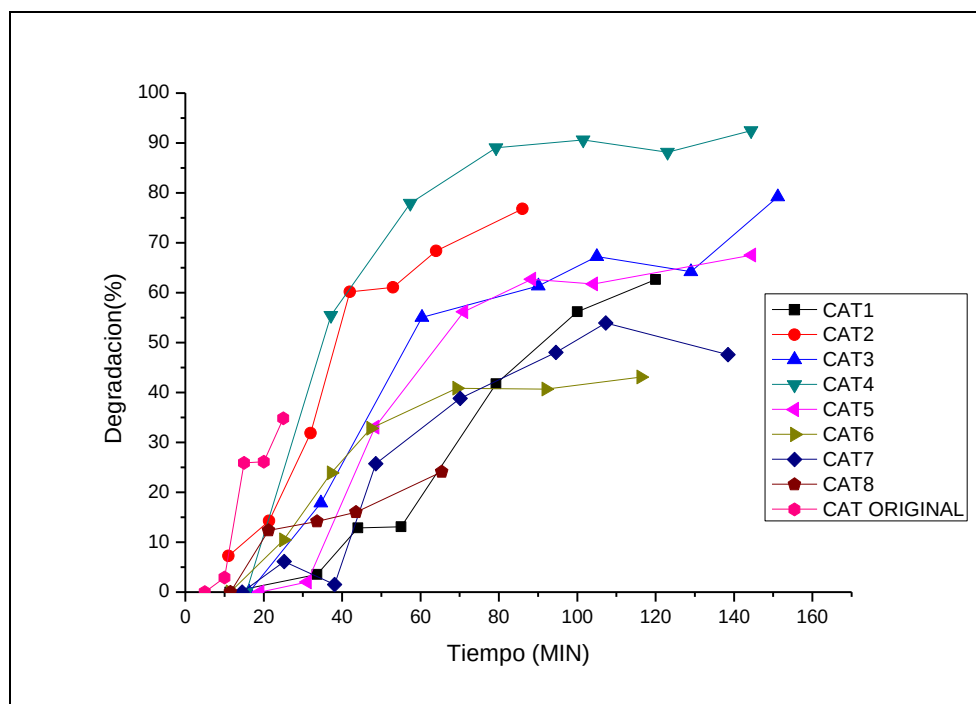
Las gráficas 3.7-A y 3.8-A representan réplicas efectuadas con el propósito de verificar la reproducibilidad de los experimentos. Para tal efecto se eligieron aquellos catalizadores para los cuales se habían encontrado los mejores resultados.



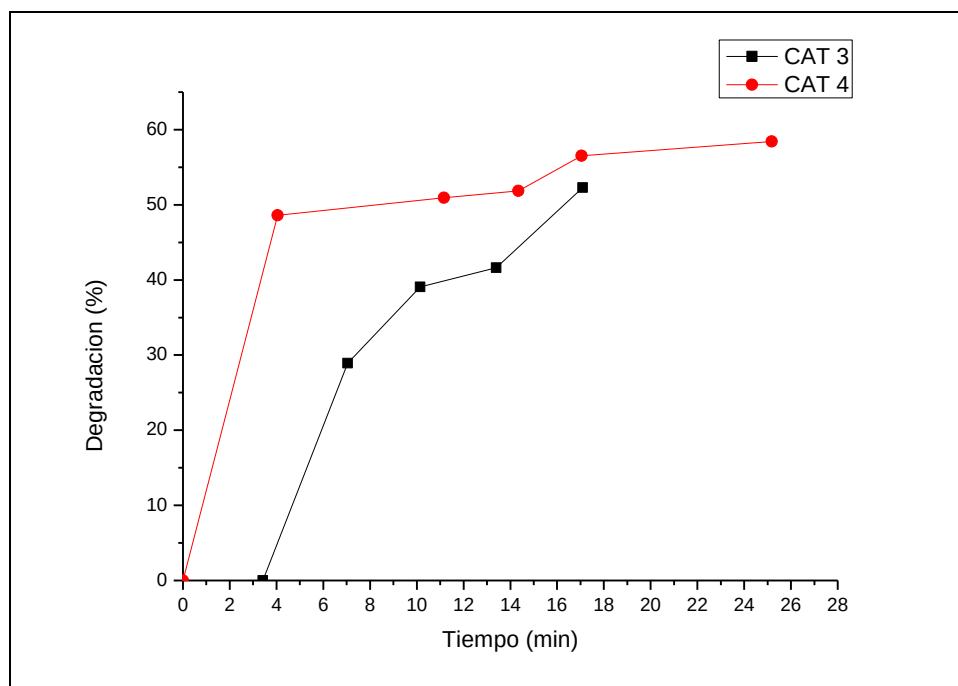
Gráfica 3.8 Actividad Fotocatalítica Tiempo vs Concentración (AM).



Gráfica 3.8-A. Réplica de la actividad fotocatalítica para el azul de metileno.



Gráfica 3.9 Actividad Fotocatalítica Tiempo vs % Degradación (Lignina).



Gráfica 3.9-A Réplica de la actividad fotocatalítica para la lignina de la papelera.

Las siguientes tablas nos muestran los resultados el porcentaje de degradación que alcanzaron en la fotoactividad cada uno de los colorantes orgánicos, Azul de metileno (AM) y lignina. Estos porcentajes se lograron por la aplicación los diversos catalizadores Nanoestructurados que se sintetizaron bajo el diseño factorial.

ORDEN FACTORIAL	ORDEN EXPERIMENTAL	% DEGRADACIÓN	RÉPLICA % DEGRADACIÓN
0	0	92.55	-
1	2	77.36	-
2	4	90.32	-
3	6	94.59	-
4	8	95.23	-
5	1	95.87	-
6	3	93.32	-
7	5	97.34	98.28
8	7	96.22	98.43

Tabla 3.6 Resultados comparativos en términos de Actividad Fotocatalítica (AM).

ORDEN FACTORIAL	ORDEN EXPERIMENTAL	% DEGRADACIÓN LIGNINA ARTIFICIAL	% DEGRADACIÓN LIGNINA EFLUENTE
0	0	23.71	-
1	2	76.78	-
2	4	92.46	58,41
3	6	43.10	-
4	8	24.09	-
5	1	62.64	-
6	3	79.24	52,28
7	5	67.51	-
8	7	53.91	-

Tabla 3.7 Resultados comparativos en términos de Actividad Fotocatalítica (Lignina)

De los resultados anteriores se desprende que los mejores catalizadores para la fotodegradación del Azul de Metileno [AM] y de la lignina son los siguientes:

CAT	T °C	θ (hr)	[NaOH], M	% RENDIMIENTO
5	120	72	7	97.34
7	150	72	7	96.22

Tabla 3.8 Catalizadores para el azul de metileno (AM).

CAT	T °C	θ (hr)	[NaOH], M	% RENDIMIENTO
3	150	30	7	92,46
4	150	30	5	79,24

Tabla 3.9 Catalizadores para la lignina.

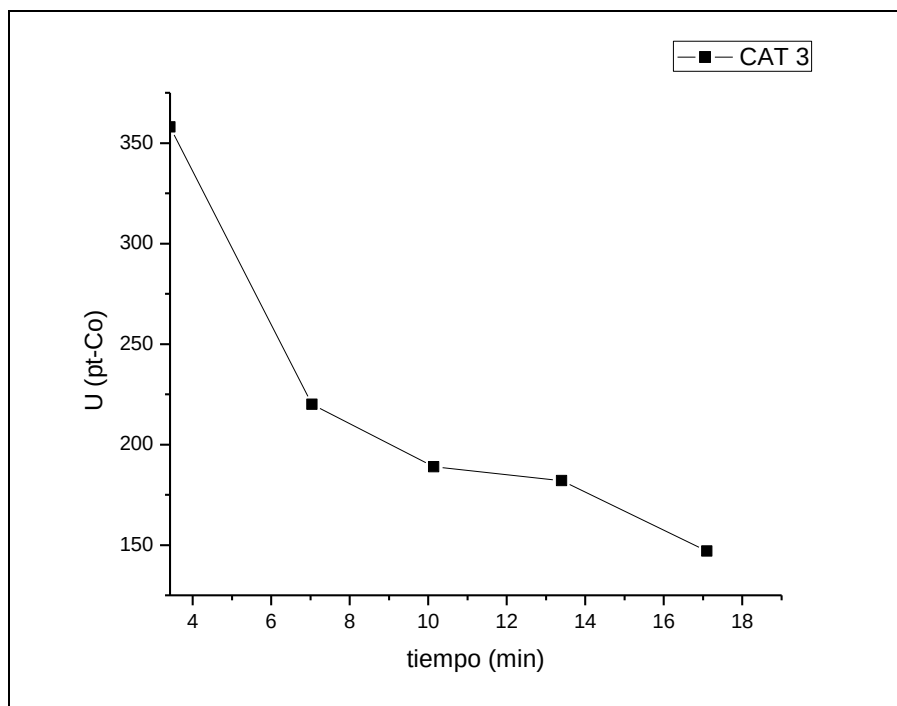
Con esto, mostramos que debido a las condiciones a las que fueron sometidos los compuestos de óxido de titanio a través del diseño factorial (T, θ y [NaOH]) estos presentan variabilidad en el proceso de fotodegradación para la molécula del Azul de Metileno y la lignina.

Tal como se observa, los resultados demuestran que los fotocatalizadores son muy eficientes en el proceso de degradación y que las diferentes características adquiridas mediante el proceso de síntesis influyen en los valores finales de conversión. En el caso de la reacción del azul de metileno el porcentaje de degradación mediante los sistemas de nanotubos es superior al óxido de titanio obtenido mediante el proceso sol gel convencional (96.8 % vs 92.55%) aunque no son muy diferentes. Para el sistema de lignina el resultado es muy significativo pues en presencia del óxido de titanio se logra una conversión de 23.71%, mientras que para el catalizador nanoestructurado de TiO_2 se alcanza una degradación de 92.46%. Este resultado es muy relevante si se compara con resultados reportados en la literatura por Dahm y Lucia en los que para condiciones experimentales similares se establece una conversión máxima de 60%. (Andrew Dahm, 2004)

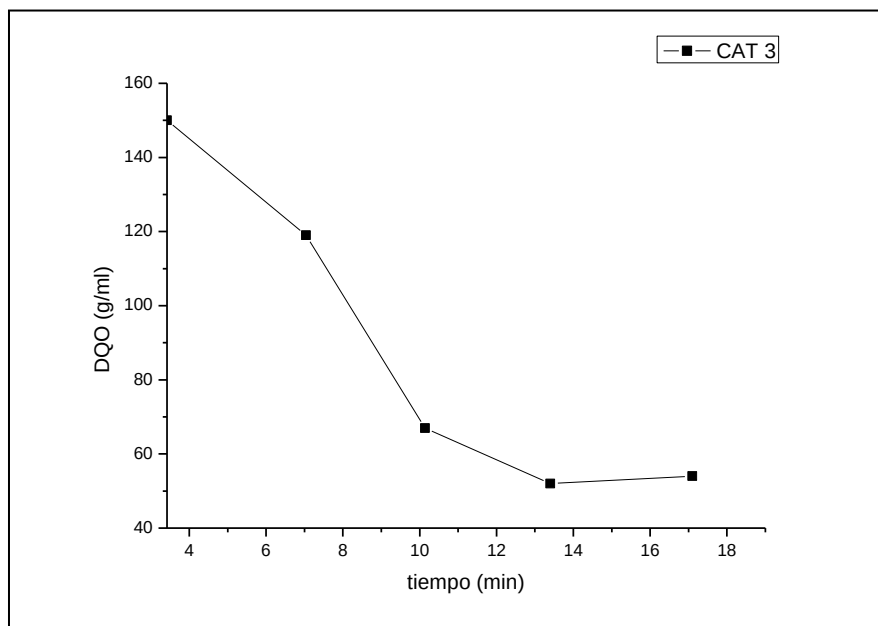
De acuerdo a ello se establece que el diseño factorial permite modificar las características estructurales y reactivas del óxido de titanio, las cuales influyen de manera directa en la actividad catalítica.

En base a los resultados de la tabla 3.9 se llevaron a cabo pruebas con los efluentes que contienen lignina proveniente de la industria papelera aplicando los catalizadores que habían mostrado los mejores valores en la degradación de la lignina artificial obteniéndose los siguientes resultados [ver apéndice C].

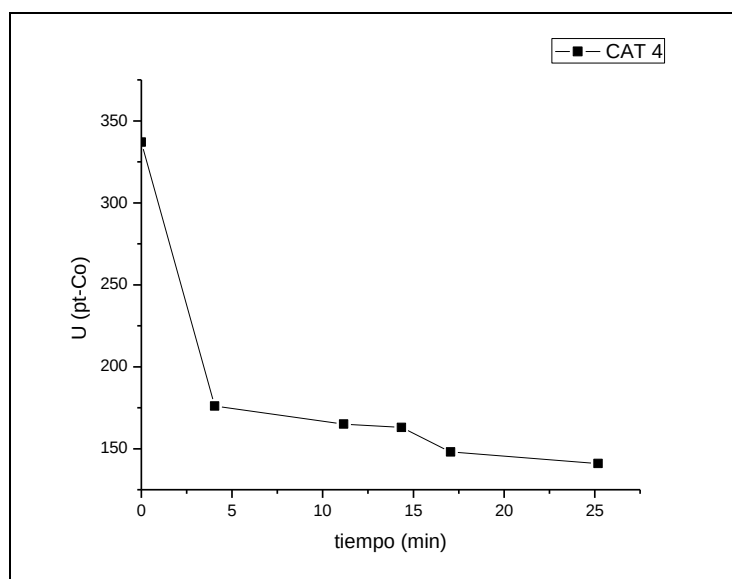
En esta parte experimental se trabajó de acuerdo al color, en unidades U-pt/Co, que presenta el efluente de la papelera, para establecer un parámetro de cuantificación de la lignina al momento de la fotodegradación. Cabe mencionar que analíticamente se puede determinar la cantidad de lignina en madera sólida y en los efluentes, sin embargo es complicado dada la naturaleza compleja de los componentes y adicionalmente las corrientes poseen una variabilidad natural debido a los diferentes tipos de madera utilizada. Para simplificar los análisis, fue necesario hacer un estudio más exhaustivo pero eficiente, para determinar no solo a la lignina en los efluentes, sino a toda la materia orgánica que el efluente puede presentar. Para ello, se optó por realizar un seguimiento de la reacción a través de los valores de la DQO la cual es una prueba que representa la degradación de la materia orgánica presente incluida la molécula de la lignina.



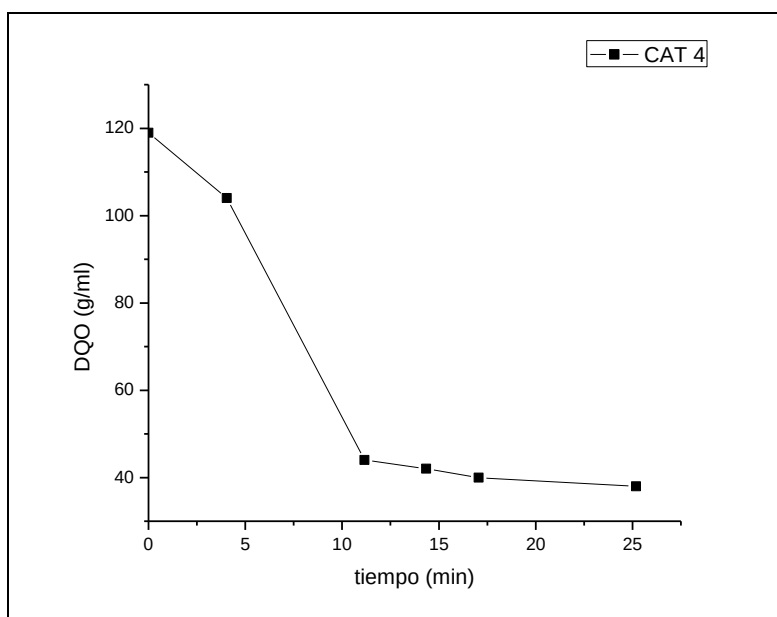
Gráfica 3.10 Actividad Fotocatalítica para la lignina (Color UPt/Co) empleando el catalizador No.3.



Gráfica 3.11 Actividad Fotocatalítica para la lignina (DQO) empleando el catalizador No.3.



Gráfica 3.12 Actividad Fotocatalítica para la lignina (Color UPt/Co) empleando el catalizador No. 4.



Gráfica 3.13 Actividad Fotocatalítica para la lignina (DQO) empleando el catalizador No.4.

Este método proporcionó resultados muy significativos para la degradación de la materia orgánica incluyendo la lignina. Los resultados nos demuestran; que empleando el

catalizador 3 fue posible alcanzar una degradación de color del 56.38 % mientras que para DQO de 64.00 %. Para el catalizador 4, se alcanzó una degradación del color de 58.16 % y para DQO de 68.07 %.

CATALIZADOR	% Degradación Color	% Degradación DQO
3	56.38	64,00
4	58.16	68.07

Tabla 3.10 Resultados finales expresados en porcentaje para la Degradación de color y DQO de la lignina.

3.6.2 Cinética de la Reacción

Para las pruebas de actividad fotocatalítica se emplearon los compuestos: azul de metileno y para la lignina artificial y efluente de la papelería. La ecuación de velocidad de reacción queda expresada:

$$r = \kappa_A C_A^a;$$

Es importante mencionar que las descripciones de los cálculos se discuten en el apéndice C así como el método para encontrar el valor de la constante de velocidad. Y se tiene el resultado final de que para el **Azul de Metileno (AM)** el orden de reacción es cero con un valor promedio de la constante de velocidad -0,01, mientras que para la **lignina artificial** se tiene un primer orden de reacción con un valor promedio de reacción de -0,0054 y para la lignina tomada del efluente de la papelería es -0,01104 también con un primer orden de reacción, por lo que se puede sustituir el valor de la constante para cada colorante en la ecuación de velocidad de reacción con ajuste para el método de cálculo:

Orden cero (AM):

$$C_A = C_{A0} - k * t$$

$$C_A = C_{A0} + 0.01t$$

Primer Orden (lignina):

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k * t$$

$$\ln C_A = \ln C_{A0} + 0.0054 * t$$

$$\ln C_A = \ln C_{A0} + 0.01104 * t$$

3.6.3 Análisis estadístico del Azul de Metileno y de la Lignina.

A continuación se presenta un análisis estadístico del comportamiento de la reacción de degradación de azul de metileno y de la lignina, con el fin de entender la influencia de las variables en el tratamiento hidrotérmico al que fueron sometidos los catalizadores, y por consiguiente que benefician la degradación de estos colorantes. En la tabla 3.10 se tabulan los efectos estimados para el azul de metileno, donde los valores más altos sin importar el valor del signo, nos indican que esa variable es la más relevante en la formación de los nanotubos de TiO_2 . Las variables que se consideran son Temperatura (A), Tiempo (B) y Concentración (C). También este análisis toma en cuenta la interacción que puede haber entre las variables (AB, AC, BC); por tanto se tiene que tomar en cuenta para hacer la valoración de que condición o condiciones son las que más afectan en el tratamiento hidrotérmico.

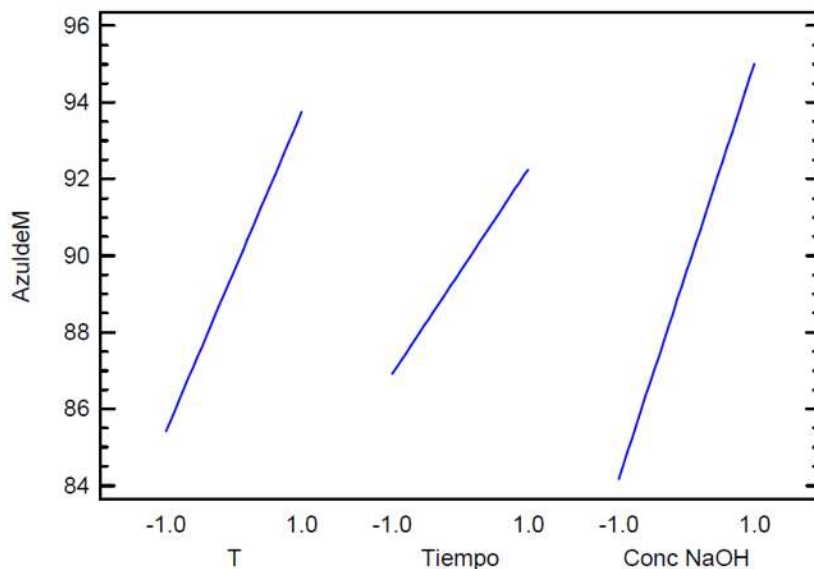
En la tabla 3.10 se observa que la variable con mayor influencia para la degradación del azul de metileno es la concentración.

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	89.585	1.705	
A:T	8.34	3.41	1.0
B:Tiempo	5.335	3.41	1.0
C:Conc NaOH	10.845	3.41	1.0
AB	-1.305	3.41	1.0
AC	-9.725	3.41	1.0
BC	-2.47	3.41	1.0

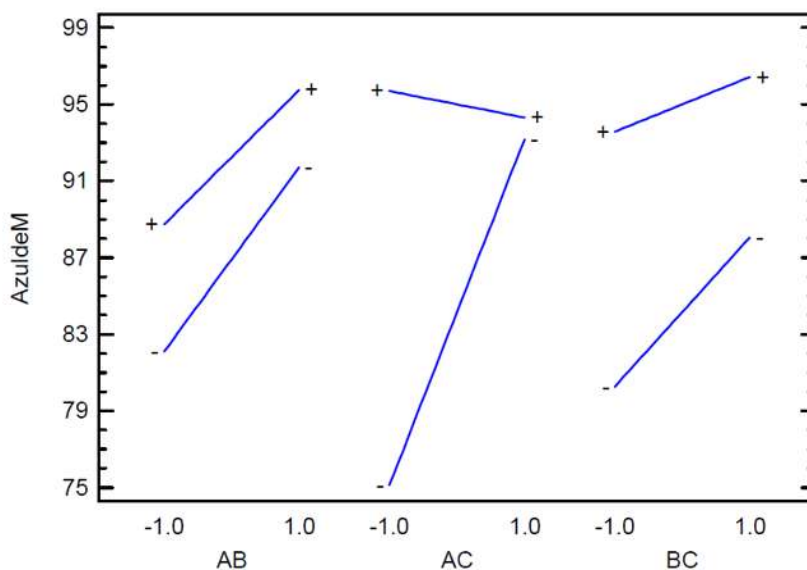
Tabla 3.11 Efectos estimados para el Azul de Metileno.

Es posible mostrar de manera gráfica lo expuesto anteriormente. La gráfica 3.14 muestra los efectos principales que causan las variables en la degradación para el azul de metileno. La línea que tenga una mayor pendiente es indicador de la variable que afecta principalmente en el tratamiento; se observa que la línea de la concentración es la línea con mayor pendiente, por lo tanto es la variable con mayor peso porque en algún cambio de mayor concentración (7M) a menor concentración (5M) hay un amplio rango de valores de

la degradación. Por otro lado, la gráfica 3.14 muestra la interacción que hay entre las variables (AB, AC, BC), donde observamos que en ningún caso hay alguna interacción lo que nos indica que no son significativas.



Gráfica 3.14 Efectos principales para Azul de Metileno



Gráfica 3.15 Interacciones para el azul de metileno.

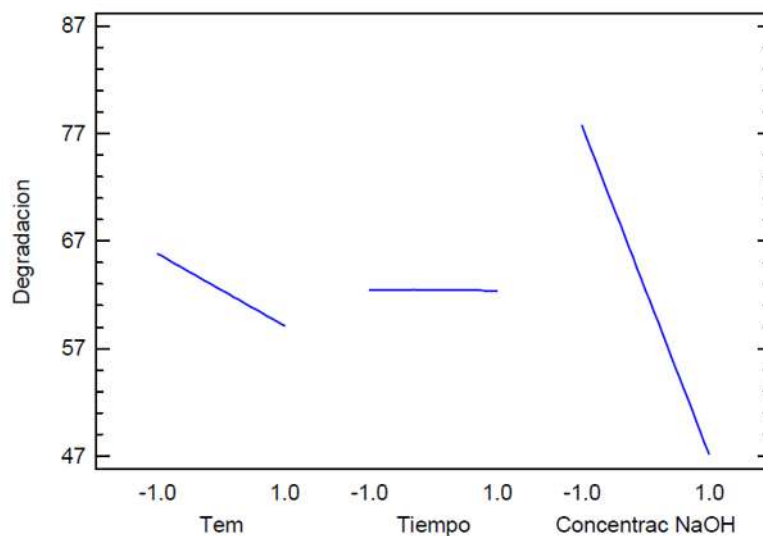
Por otro lado, en la tabla 3.12 se presentan los efectos estimados para la lignina; donde se muestra que la interacción más significativa es aquella que ocurre entre las

variables tiempo (B) y concentración (C). Así mismo, en la gráfica 3.16, se observa que efectivamente existe una interacción entre ambas condiciones. Lo que indica que es conveniente trabajar con valores altos de concentración y tiempo para tener resultados de degradación favorables.

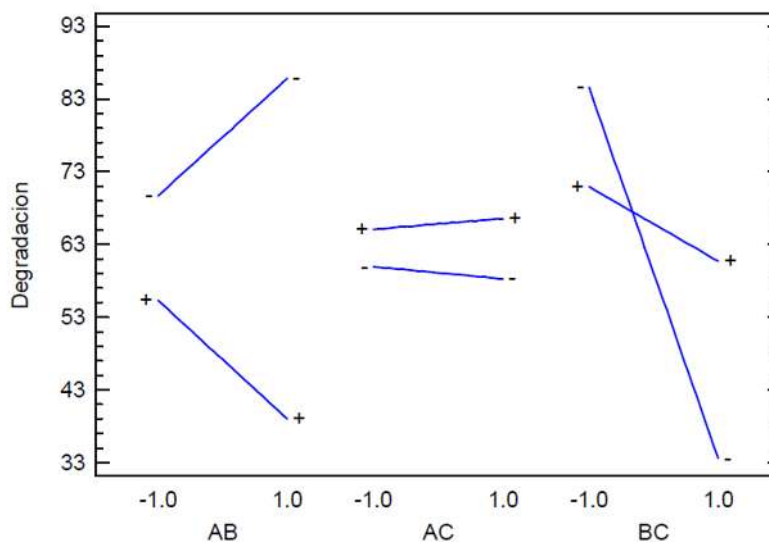
<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	62.4613	0.56125	
A:Tem	-6.7125	1.1225	1.0
B:Tiempo	-0.0825	1.1225	1.0
C:Concentrac NaOH	-30.6225	1.1225	1.0
AB	-1.5775	1.1225	1.0
AC	-20.3875	1.1225	1.0
BC	-16.2175	1.1225	1.0

Tabla 3.12 Efectos estimados para la Lignina.

En la gráfica 3.15 se muestran los efectos principales para la lignina, donde observamos que el tiempo es la variable con mayor peso estadístico para el tratamiento de este colorante.



Gráfica 3.16 Efectos principales para la Lignina



Gráfica 3.17 Interacciones para la lignina

DISCUSIÓN GENERAL

Es necesario discutir de forma general acerca de los resultados que se observaron en la formación de las nanoestructuras, así como su caracterización y su efecto en la actividad fotocatalítica.

La síntesis del TiO_2 por el método SOL-GEL nos da la formación de granos con estructura porosa con diámetros mayores al orden de los nanómetros, aproximadas a la media micra, en cambio se observó que el tratamiento hidrotérmico, y en base al diseño factorial, el TiO_2 nos dieron nanoestructuras visibles con diámetros cercanos a los 250 nm. Se observa también, que se debe tener cuidado con el procedimiento en el tratamiento, ya que al tener variaciones con el pH, nos puede llevar a la formación de una fase distinta o la formación de nuevos compuestos como el $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (donde $\text{A}_2 = \text{Na}$ y/o H) (Chieng-cheng Tsai, 2005).

Así mismo, en las figuras de la sección SEM observamos la variación que causa el diseño factorial en el TiO_2 y como consecuencia, la formación o no de nanotubos o bien nanoestructuras, y que nos dan una diversificación en la morfología. Así pues, es menester mencionar que el tratamiento hidrotérmico a las dos diferentes temperaturas, 120°C y

150°C, nos proporciona significativamente el cambio estructural. En la mayoría de los catalizadores fue fácil identificar los nanotubos ya que como se mencionó anteriormente, no se formaron totalmente, ya que depende de las variables a tratar y del cuidado con el manejo del tratamiento. El catalizador 6, es una muestra de que no se siguió con cuidado el tratamiento ya que se formó un compuesto ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) ajeno a lo que esperábamos (figura 3.7).

En general, también observamos que los nanotubos formados, cuentan en promedio con una longitud aproximada a $1\mu\text{m}$ (1000nm) y un diámetro entre 0.1 y $0.2\mu\text{m}$ (100 – 200 nm).

En el microanálisis arrojado por el SEM para el TiO_2 obtenido a partir del isopropóxido de titanio, nos demuestra que efectivamente se encuentran estos componentes en la muestra analizada, así mismo también detectó la presencia de cobre (Cu), la razón es porque al prepararse la muestra se metalizó con una capa de cobre.

La Difracción de Rayos X, también nos permite hacer un análisis de los componentes de los que están formado las muestras, en los difractograma de la gráfica 3.2, al compararlo con los patrones (apéndice E) se demuestra que efectivamente las muestras se encuentran en la fase anatasa.

En cuanto al área superficial, haciendo un análisis de cada variable, entre mayor sea la temperatura, la concentración y el tiempo de residencia del reactor, el componente tendrá una mayor área superficial, claramente podríamos notarlo basándonos en las tablas del diseño factorial (tabla 2.2 Y 2.3) y la tabla 3.2 donde resumimos los resultados del área superficial de cada catalizador, observando que el catalizador 7 que cuenta con mayor temperatura (150°C), mayor tiempo de residencia (72 hr) y mayor concentración (7 M), es el que cuenta con mayor área superficial ($146.2920\text{ m}^2/\text{g}$); y que por el contrario el catalizador 2 que cuenta con menor temperatura (120°C), menor tiempo (30 hr) y menor concentración (5 M) debería presentar menor área superficial ($31.6400\text{ m}^2/\text{g}$).

Por otro lado, haciendo un análisis estadístico, como ya se había mencionado en el capítulo III, nos damos cuenta de acuerdo a la tabla 3.3 se tiene un área promedio de $65.7619\text{ m}^2/\text{g}$ y que el tiempo es el principal precursor en el tratamiento hidrotérmico para lograr una mayor área superficial con un valor estimado de 45.2998, siguiéndole la concentración con un valor de 31.07 y finalmente la Temperatura con su estimado de

9.1462. En la gráfica 3.3 vemos estos comportamientos, el tiempo tiene una mayor pendiente, indicando que es la variable con mayor relevancia, ya que al cambiar el tiempo podemos tener un área que variaría desde 43 hasta los 87 m²/g. Mas sin embargo, haciendo una interacción entre las variables, también se logra tener un buen resultado; lo notamos al ver el estimado que hay entre la concentración y la temperatura, así mismo podemos notarlo en la gráfica 3.4, que al existir esta interacción podemos obtener un valor del área aproximado de 63 m²/g.

Además en la medición de la brecha de energía (GAP) se concluye que el TiO₂ original, preparado por el método sol-gel posee un valor de 3.2 eV. Los valores encontrados para los otros compuestos oscilan entre 2.90 y 3.88. Lo cual demostró que el método de preparación pudo dar lugar a estructuras con diversos tamaños que tienen influencia directa en las propiedades electrónicas y consecuentemente tendrán diferentes propiedades catalíticas.

Al evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores en los colorantes, obtuvimos los modelos matemáticos lineales para cada colorante, obteniendo un coeficiente de correlación para el azul de metileno de 0.996 y para la lignina de 0.998, aclarando que para la lignina del efluente de la papelería no se realizó la curva de calibración porque se desconoce la concentración de lignina. Estos modelos nos permitirán conocer la concentración a diferentes absorbancias a lo largo del tiempo.

Sin embargo, antes de continuar con la experimentación de la actividad fotocatalítica, caracterizamos el efluente de la industria papelería, con el fin de conocer que tratamiento podemos darle para lograr degradarla. Observamos que contiene altas concentraciones de sólidos, color, inclusive el DBO y el DQO son altos, esto ocasiona un gran desequilibrio ecológico en los ríos, lagos, mares, etc., es por esto una de las razones de este trabajo. Una vez ya conociendo estos valores, los tomamos como referencia para hacer la experimentación, ya que al lograr bajar estos parámetros, estaremos cumpliendo con los objetivos propuestos.

Al aplicarle tratamiento a nuestras soluciones, observamos que con todos los catalizadores logramos degradar la coloración y concentración del azul de metileno y de la lignina; algunos llevaron más tiempo como lo fue el catalizador 3 para ambos casos el azul de metileno y la lignina, con un tiempo de 155 y 151 minutos respectivamente. Logrando

una máxima degradación del azul de metileno del 97.34% con el catalizador número 5 (en el orden experimental) en un tiempo de 90 minutos. Mientras que para la lignina artificial con el catalizador 4 (en el orden experimental) se degradó hasta un 92.46% en un tiempo de 144.34 minutos. Así mismo, con el agua de la industria papelera, al optimizar, empleamos el catalizador 4, logrando una degradación de concentración del 58.16 % y una degradación del DQO del 68.07% en un tiempo de 25 minutos. Observamos que al tratar el agua del efluente de la papelera, esta se degrada con mayor velocidad.

Una vez que logramos degradar y monitorear el comportamiento a diferentes concentraciones para cada colorante, es necesario conocer las constantes de velocidad a la cual se lleva la reacción, es por ello que para optimizar los cálculos, hicimos un promedio de estas constantes obteniendo para el azul de metileno una constante de -0.0054 para un orden de reacción cero; y para la lignina artificial una constante de -0.01104 para un primer orden. Esto nos permitirá conocer cualquier concentración a diferentes tiempos, utilizando sus respectivas ecuaciones de velocidad.

Finalmente, al hacer un análisis estadístico de la influencia de los catalizadores tratados hidrotérmicamente en la degradación de las soluciones. Tenemos que en el caso azul de metileno, se logra degradar en promedio un 89.58%, notando (tabla 3.10) que la variable con mayor importancia para lograr esta degradación fue la concentración con un valor estimado de 10.84, esto nos indica, basándonos en la gráfica 3.13, que si se varia la concentración entre los 5 M y 7 M podemos tener una degradación aproximada entre el 85 y 95%; mientras que si se llegan a variar los parámetros de temperatura y tiempo, llegaremos tener una degradación máxima del 94%. Además, también consideramos qué pasaría si interaccionan estas variables entre sí, observando en la gráfica 3.14, que no se presentan tales interacciones, indicando que no afecta si se llevan a cabo o no.

También hicimos la misma valoración para la lignina artificial, observando en la tabla 3.12 que se obtiene una degradación promedio del 62.46% y que la variable primordial también es la concentración con un estimado de 30.62, esto se visualiza de manera clara en la gráfica 3.15, viendo que al variar solamente la concentración entre 5 M y 7 M podemos lograr una degradación entre 48 y 77% aproximadamente. Por otro lado vemos en la gráfica 3.16, que si existe una interacción entre dos variables, el tiempo y la

concentración, viendo que al hacer variaciones en los rangos de estos parámetros, lograremos una degradación entre el 33 y 85%.

CONCLUSIONES

Los resultados hasta aquí expuestos nos permiten concluir que el método Hidrotérmico fue elegido adecuadamente para modificar las nanoestructuras de óxido de titanio y que los valores alcanzados de degradación demuestran una gran eficiencia. Siendo la fotodegradación del azul de metileno, la lignina artificial y aquella contenida en los efluentes de la industria papelera nuestro objetivo inicial se considera que se ha cumplido satisfactoriamente con la hipótesis y los objetivos establecidos inicialmente:

Hipótesis.

“Será posible degradar el azul de metileno y la lignina mediante un proceso fotocatalítico en presencia de luz UV empleando fotocatalizadores obtenidos en forma nanoestructurada a través de un proceso hidrotérmico”.

Objetivo General

Efectuar la degradación de los colorantes orgánicos Azul de Metileno y Lignina mediante procesos de fotodegradación en presencia de energía UV, utilizando catalizadores de TiO_2 nanoestructurados obtenidos a partir de un diseño factorial de dos niveles empleando un proceso hidrotérmico.

Podemos establecer que los compuestos nanoestructurados aquí desarrollados permitieron degradar eficientemente el azul de metileno y la lignina artificial. Así mismo, el proceso hidrotérmico proveyó características estructurales y reactivas diferentes a las catalizadores como función de las variables de diseño y que se vieron reflejadas en los valores de actividad catalítica alcanzados. La diversidad de los valores de actividad fotocatalítica demuestran adicionalmente que es posible manipular las características estructurales y reactivas del óxido de titanio y que algunas de estas nanoestructuras son más eficientes que el óxido de titanio obtenido por el proceso sol-gel. Lo cual implica que la forma y el tamaño de las nanoestructuras juegan un papel preponderante en sus características reactivas.

Microscopía de barrido.

Se logró mediante la aplicación del diseño factorial propiciar una diversidad de formas estructurales como función de las variables del diseño factorial.

Área superficial.

Los valores de área superficial fueron superiores en todos los casos para los compuestos sometidos al proceso hidrotérmico con respecto al TiO_2 obtenido por el procedimiento sol-gel. Los valores oscilan entre 30 y 146 m^2/g .

Difracción de rayos x.

No se observaron diferencias significativas en cuanto a las posiciones de difracción en comparación con el óxido de titanio inicial. La fase anatasa fue la estabilizada en todos los casos. No se apreció la formación de la fase rutilo.

Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica espectroscópica de análisis nos permitió determinar el valor de la brecha de energía entre las bandas de valencia y la de conducción (gap). Se observó que algunos de los compuestos preparados mediante el método hidrotérmico presentan valores inferiores al valor de 3.2 eV del TiO_2 obtenido mediante el proceso sol-gel convencional. Lo cual se ver reflejado en su actividad catalítica.

Actividad fotocatalítica.

Para el azul de metileno se lograron valores de degradación de 98.28%. Mientras que para la lignina pudo degradarse en 92.46%. Con respecto a la lignina artificial. Los resultados logrados para el efluente industrial determinados como degradación del color y DQO, fueron de 58 y de 68% respectivamente.

Se concluye que la aplicación del método hidrotérmico y del diseño factorial permiten, obtener estructuras eficientes de óxido de titanio para degradar la lignina y los efluentes de corrientes orgánicas de la industria papelera.

Como propuesta adicional se sugiere aplicar el método hidrotérmico para la producción de otros fotocatalizadores dado que se observó que la forma y el tamaño de las estructuras influye en las propiedades electrónicas de los compuestos modificando su reactividad.

Así mismo, se sugiere aplicar las nanoestructuras de TiO_2 aquí producidas en la degradación de otro tipo de efluentes industriales en mantos acuíferos o en gases volátiles orgánicos que se considen dañinos para la salud.

REFERENCIAS

- A. Escobedo, E. S. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 18-22.
- alicante, U. d. (n.d.). *Medidor en tiempo real de la DQO*.
- Ana M. Guzman Palacios, c. (2007). Efecto de la fotodegradación producido por recubrimientos de TiO₂ y TiO₂-SiO₂ obtenidos por SOLGEL.
- Andrew Dahm, a. L. (2004). Titanium Dioxide Catalyzed Photodegradation of Lignin in Industrial Effluents. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- C. Jaramillo, G. T. (2006). La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes.
- C. McCullagh, P. K. (2006). Photo-dynamic biocidal action of methylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 63-68.
- Chien-Cheng Tsai, H. T. (2005). Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment.
- Chieng-Cheng Tsai, H. T. (2004). Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments.
- Chieng-cheng Tsai, H. T. (2005). Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments.
- D. Gryglik, J. S. (2004). *Solar energy utilization in the degradation of 2-hlorophenol by immobilized photosensitizers*.
- D. Madhavan, K. P. (2002). Photoreactions in clay media: singlet oxygen oxidation of electron-rich substrates mediated by clay-bound dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205-210.
- Elsa, B. (2008). Huntsman Europea Environment.
- Fernandez A., G. A. (2007). Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel.

- Garcia, V. J. (2011). *Estudio de degradación de lignina asistida por fotosemiconductores: TiO₂, CeO₂, Bi₂MoO₆ y Bi₂W₂O₉ impurificados con N₂ en presencia de Energía UV*.
- Héctor D. Mansilla, c. (1994). Tratamiento de residuos líquidos de la industria decelulosa y textil.
- J. Fernández, M. D. (n.d.). *Metodos analíticos para aguas residuales*.
- J.M., M. A. (1990). Electroceramics. Marerials, properties, applications.
- M. Wainwright, M. N. (2006). Phenothiazinium-based photobactericidal materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 227-230.
- M.P., P. (1967). *Us Patent No. 3,330,697*.
- Mercado, G. J., tesis de maestría (2010). *Fotodegradación de Lignina por catalizadores Nanoestructurados M/M* (M:NT-La₂O₃, NT-CeO₂, NT-C*:TiO₂*.
- N. A. Kuznetsova, c. (2007). Photosensitized oxidation by dioxygen as the base for drinking water disinfection. *Journal of Hazardous Materials*, 487-491.
- N. Di Fiori, F. F. (2001). *Determinacion del ancho de banda prohibido para un semiconductor de Silicio*.
- R. Gerdes, D. W. (1997). Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 65-74.
- R., C. H. (1990). *The encyclopedia of engineering marerials and process*. Barcelona: Labor S. S.
- Robert Menze, c. (2006). Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructuresl.
- Ruelas, B. J. (2009). *Estudio de catalizadores de Au soportados en nanoestructuras de Cerio y Óxidos mixtos de lantanos (Ce_{1-x}M_xO₂+/-p) para el abatimiento de contaminantes atmosféricos*.
- Saucedo, L. J. (n.d.). *Tesis: Proceso de produccion del*.
- Tsoumis, G. (1991). *ciencia y tecnología de la madera Estructura, propiedades, utilización*. New York.
- Valenzuela, M. (2010). Catálisis.

- W. S. Kuo, Y. H. Chiang, L. S. (2008). Solar photocatalysis of carbaryl rinsate promoted by dye photosensitization. *Dyes and Pigments*, 82-87.
- W. Zhou, E. L. (1999). Organic reactions in zeolites. 1. Photooxidation of sulfides in methylene blue doped zeolite Y. *Journal of the American Chemical Society*, 2915-2916.
- W.H. Glaze, J. K. (n.d.). Ozone sci and Technol.
- Wilson, J. (2005). *El color en el agua* capitulo 5.
- Xiongwu Kang, S. C. (2010). Photocatalytic reduction of methylene blue by TiO₂ nanotube arrays: effects of TiO₂ crystalline phase.
- Yoshikazu Suzuki, S. Y. (2004). Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method.

APÉNDICES**APÉNDICE A****Cálculos para la determinación del Área Superficial**

Los cálculos se realizaron con ayuda de un paquete ya integrado, el software Quant2pc, del equipo marca Quantachromb modelo Quantasorb Jr y con ayuda Excel profesional 2007. A continuación se presentan los datos y fórmulas que necesita el software para los cálculos del área superficial:

Condiciones a las que trabaja el equipo:

Presión parcial (P/Po) = Pa	Presión Atmosférica (Pa)	Presión de vapor saturado para N2	Flujo de rotámetro para N2 (cm3/min)	Flujo de rotámetro para He (cm3/min)
0.2	609	124.81	4.09	15.91

Tabla A1 Condiciones de trabajo del equipo Quantachromb

(A1)

(A2)

Despejando a V_{N_2} de ecuación (A2)

Ahora despejando a V_{He}

(A3)

Así mismo, se puede observar en la tabla A1 la secuencia de cálculo para la medición del área superficial.

CAT	PESO (g)	T (°C)	DESORCIÓN	VOL GAS	CAL	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL (m ²)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)
0	0.1220	17	2461	0.45	2227	1.638	13.4280
1	0.1311	18	4698	4.00	4640	13.296	101.4220
2	0.2204	20	1575	2.25	1657	6.973	31.6400
3	0.2223	21	3644	5.50	3667	17.760	76.4550
4	0.2643	20	2055	3.00	2158	9.315	35.2440
5	0.1731	20	2112	1.50	2023	5.106	29.4980
6	0.2546	19	2138	3.25	2328	9.766	38.3560
7	0.2261	19	5763	9.25	5273	33.077	146.2920
8	0.3525	15	4394	7.75	4768	23.692	67.2120

Tabla A2. Medición del Área superficial Total y Específica del TiO₂.

Se hace la referencia que el número del catalizador corresponde al establecido en el diseño factorial para tener una comparación del diseño de experimentos para cada nanoestructura.

APÉNDICE B**Cálculos para la medición de la Banda Prohibida GAP.**

Se tomaron los datos para la medición del GAP de Absorbancia y Longitud de onda y se construyó una gráfica (Gráfica 3.5 Absorbancia vs Longitud de onda), con esta gráfica es posible determinar el valor de la brecha de energía (GAP) para cada uno de los sistemas.

Posteriormente se realiza una transformación de unidades a otras conocidas como Kubelka-Munk de acuerdo al procedimiento establecido por la literatura.

donde:

h : constante de Planck (4.135×10^{-15} eV)

c : constante de velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

λ : longitud de onda (nm)

$$F(R) = \left(\frac{10^4 - 1}{2 \times 10^4} \right)^2 = \frac{k}{s}$$

$$K - M = (F(R) * h\lambda)^2$$

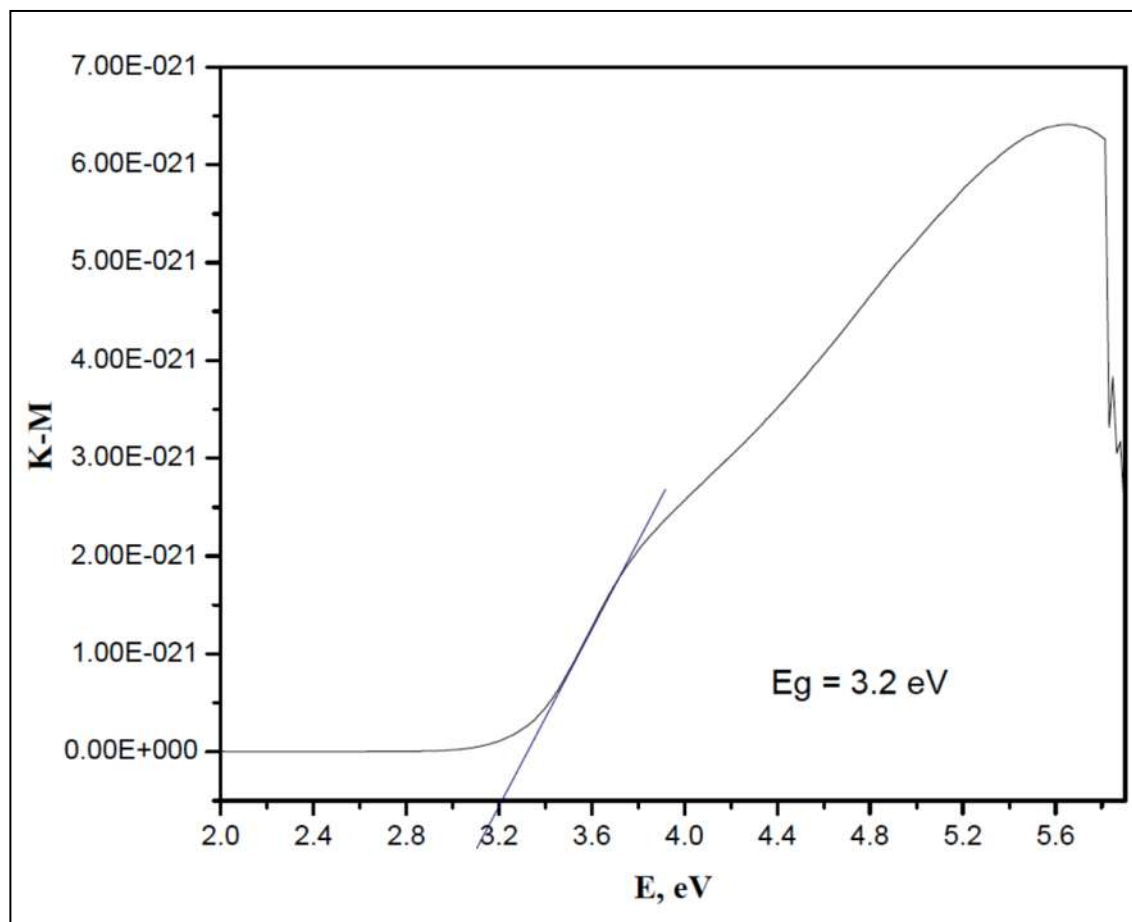
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

A: absorbancia

E: energía del fotón (eV)

$F(R)$: es una función que depende de la reflectancia, R , mientras que k y s son los coeficientes de absorción y de dispersión, respectivamente.

De esta manera, se obtiene la gráfica siguiente en la cual se determina el valor del gap en el eje de las abscisas.



Gráfica B1 Valor del GAP para TiO_2 .

APÉNDICE C

Cálculos para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los compuestos de TiO₂.

Datos para la curva de calibración

Azul de Metileno

CONC (ppm)	ABSORBANCIA
1	0,218
2	0,566
3	0,877
4	1,128
5	1,428
6	1,724
7	1,969
8	2,198
9	2,547
10	2,695

Tabla C1. Datos para la curva de Calibración para el AM.

Lignina

CONC (ppm)	ABSORBANCIA
1	0,073
2	0,092
3	0,174
4	0,186
5	0,259
6	0,274
7	0,332
8	0,362
9	0,439
10	0,474

Tabla C2. Datos para la curva de Calibración para la Lignina.

C.1 Actividad Fotocatalítica:

Datos experimentales los colorantes: Azul de Metileno [AM] y Lignina.

Azul de Metileno

CATALIZADOR 1					
N	T _R (min)	ABS	[AM] PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15.3	0.119	0.37452492	5	96.2547508
2	25.3	0.152	0.49397329	5	95.0602671
3	35.3	0.147	0.47587505	7	95.2412495
4	51.3	0.135	0.43243928	10	95.6756072
5	66.3	0.161	0.52655011	13	94.7344989
6	81.3	0.131	0.41796069	15	95.8203931
7	100.3	0.15	0.48673399	15	95.1326601
8	120.3	0.13	0.41434104	20	95.8565896

Tabla C3. Actividad fotocatalítica del catalizador 1 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 2					
n	T _R (min)	ABS	[AM]. PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15.08	1.391	4.97871647	5	50.2128353
2	31.2	1.576	5.64835125	5	43.5164875
3	45	1.48	5.3008651	5	46.991349
4	1.07	1.075	3.83490788	12	61.6509212
5	1.25	0.717	2.53907409	12	74.6092591
6	1.45	0.733	2.59698845	12	74.0301155
7	2.05	0.641	2.26398089	12	77.3601911

Tabla C4. Actividad fotocatalítica del catalizador 2 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 3					
n	T _R (min)	ABS	[AM]. PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15	0.282	0.96452746	5	90.3547254
2	30	0.212	0.71115213	8	92.8884787
3	45	0.287	0.98262569	8	90.1737431
4	60	0.307	1.05501864	10	89.4498136
5	75	0.24	0.81250226	13	91.8749774
6	90	0.2	0.66771636	15	93.3228364
7	105	0.206	0.68943425	15	93.1056575
8	130	0.227	0.76544685	18	92.3455315
9	155	0.259	0.88127556	20	91.1872444

Tabla C5. Actividad fotocatalítica del catalizador 3 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 4					
n	T _R (min)	ABS	[AM] PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15	0.269	0.91747204	10	90.8252796
2	35	0.164	0.53740906	10	94.6259094
3	55	0.211	0.70753249	12	92.9246751
4	75	0.257	0.87403627	12	91.2596373
5	95	0.232	0.78354508	12	92.1645492
6	122	0.283	0.9681471	12	90.318529

Tabla C6. Actividad fotocatalítica del catalizador 4 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 5					
n	T _R (min)	ABS	[AM]. PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	10	0.972	3.46208419	5	65.3791581
2	20	0.494	1.73189271	7	82.6810729
3	30	0.125	0.39624281	7	96.0375719
4	40	0.116	0.36366598	7	96.3633402
5	50	0.094	0.28403374	10	97.1596626
6	63	0.109	0.33832845	10	96.6167155
7	1.16	0.122	0.38538386	12	96.1461614
8	1.3	0.089	0.2659355	15	97.340645

Tabla C7. Actividad fotocatalítica del catalizador 5 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 6					
n	T _R (min)	ABS	[AM] PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15	0.126	0.39986245	10	96.0013755
2	35	0.08	0.23335867	10	97.6664133
3	50	0.105	0.32384986	13	96.7615014
4	70	0.124	0.39262316	15	96.0737684
5	100	0.165	0.5410287	20	94.589713

Tabla C8. Actividad fotocatalítica del catalizador 6 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 7					
n	T _R (min)	ABS	[AM]. PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	10	0.175	0.57722518	5	94.2277482
2	20	0.173	0.56998588	5	94.3001412
3	35	0.134	0.42881963	7	95.7118037
4	50	0.141	0.45415717	7	95.4584283
5	65	0.117	0.36728563	10	96.3271437
6	80	0.115	0.36004633	10	96.3995367
7	100	0.107	0.33108915	13	96.6891085
8	125	0.12	0.37814457	15	96.2185543

Tabla C9. Actividad fotocatalítica del catalizador 7 nanoestructurado de TiO₂.

CATALIZADOR 8					
n	T _R (min)	ABS	[AM] PPM	T _{centri} (min)	% Degradación
inicial	0	2.77823	10	0	0.00
1	15	1.41	5.04748977	5	49.5251023
2	33	1.155	4.12447968	5	58.7552032
3	45	1.149	4.10276179	5	58.9723821
4	65	0.813	2.88656025	10	71.1343975
5	85	0.179	0.59170377	10	94.0829623
6	105	0.146	0.4722554	15	95.277446

Tabla C10. Actividad fotocatalítica del catalizador 8 nanoestructurado de TiO₂.

Lignina Artificial

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	[Lignina]ppm	% Degradación
1	23.01	20	0.492	10.516	0.00
2	33.57	20	0.453	9.649	3.55
3	44.03	20	0.411	8.716	12.88
4	55.03	20	0.410	8.693	13.11
5	79.3	20	0.281	5.827	41.76
6	100	20	0.216	4.382	56.20
7	120	20	0.187	3.74	62.64

Tabla C11. Actividad fotocatalítica del catalizador 1 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	[Lignina]ppm	% Degradación
0	11	20	0.415	8.804	7.257
1	21.4	20	0.385	8.138	14.279
2	32	20	0.310	6.471	31.835
3	42	20	0.189	3.782	60.159
4	53	20	0.185	3.693	61.096
5	64	20	0.154	3.004	68.352
6	86	20	0.118	2.204	76.779

Tabla C12. Actividad fotocatalítica del catalizador 2 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	[Lignina]ppm	%Degradación
1	34.58	20	0.423	8.982	17.88
2	60.37	20	0.240	4.916	55.06
3	90.06	20	0.209	4.227	61.36
4	105	20	0.180	3.582	67.25
5	129	20	0.195	3.916	64.20
6	151.15	20	0.121	2.271	79.24

Tabla C13. Actividad fotocatalítica del catalizador 3 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	[Lignina]ppm	%Degradación
0	15.56	20	0.459	9.782	0.00
1	37.16	20	0.215	4.360	55.43
2	57.4	20	0.116	2.160	77.92
3	79.26	20	0.067	1.071	89.05
4	101.52	20	0.060	0.916	90.64
5	123.01	20	0.071	1.160	88.14
6	144.34	20	0.052	0.738	92.46

Tabla C14. Actividad fotocatalítica del catalizador 4 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri (min)	ABS	[Lignina]ppm	% Degradación
0	19.01	20	0.558	11.982	0.00
1	31.1	20	0.547	11.738	2.04
2	48.4	20	0.380	8.027	33.01
3	71.02	20	0.255	5.249	56.19
4	88.38	20	0.220	4.471	62.69
5	104.15	20	0.240	4.916	58.98
6	123	20	0.387	8.182	31.71
7	144.5	20	0.225	4.582	61.76
8	144.5	20	0.194	3.893	67.51

Tabla C15. Actividad fotocatalítica del catalizador 5 nanoestructurada de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri (min)	ABS	[Lignina]ppm	%Degradación
0	11.45	20	0.680	14.693	0.00
1	25.06	20	0.611	13.160	10.44
2	37.2	20	0.522	11.182	23.90
3	47.31	20	0.463	9.871	32.82
4	69.3	20	0.410	8.693	40.83
5	92	20	0.411	8.716	40.68
6	116.19	20	0.395	8.360	43.10

Tabla C16. Actividad fotocatalítica del catalizador 6 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri (min)	ABS	[Lignina]ppm	%Degradación
0	14.5	20	0.477	10.182	0.00
1	25.19	20	0.449	9.560	6.11
2	38.09	20	0.470	10.027	1.53
3	48.59	20	0.359	7.560	25.75
4	70.1	20	0.299	6.227	38.85
5	94.58	20	0.257	5.293	48.01
6	107.27	20	0.230	4.693	53.91
7	138.49	20	0.259	5.338	47.58

Tabla C17. Actividad fotocatalítica del catalizador 7 nanoestructurado de TiO_2 .

MUESTRA	Tr(min)	Tcentri (min)	ABS	[Lignina]ppm	%Degradación
0	11.57	20	0.463	9.871	0.00
1	21.1	20	0.408	8.649	12.38
2	31.1	20	0.400	8.471	14.18
3	41.1	20	0.392	8.293	15.98
4	63.12	25	0.356	7.493	24.09

Tabla C18. Actividad fotocatalítica del catalizador 8 nanoestructurado de TiO_2 .

Actividad Fotocatalítica del Efluente en Industria Papelera

A continuación se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica para la degradación de la Lignina en forma directa en los efluentes de la papelera (con los catalizadores 3 y 4), cabe mencionar que debido a que no se tiene un método directo para la determinación de lignina en el efluente, esta se pudo estimar de una manera indirecta por balances de materia. Así mismo para tener una evaluación de cuanta lignina estamos degradando se basó en la medición del color que presenta el efluente pero además se determinó el DQO para asegurarnos de que se degrade la mayor cantidad de materia orgánica incluida la lignina.

MUESTRA	Tr(min)	ABS	U (pt/Co)	DQO mg/l	% Degradación Color	% Degradación DQO
S/T	0	0.214	337	119	0.00	0
0	4.05	0.110	176	104	47.77	12.61
1	11.16	0.105	165	44	51.04	63.03
2	14.35	0.103	163	42	51.63	64.71
3	17.05	0.093	148	40	56.08	66.39
4	25.18	0.089	141	38	58.16	68.07

Tabla C19. Actividad fotocatalítica del Efluente en Industria Papelera con catalizador 4.

MUESTRA	Tr(min)	ABS	U (pt/Co)	DQO (mg/l)	% Degradación Color	% Degradación DQO
S/T	3.42	0.197	358.000	150	-	-
0	7.04	0.140	220.000	119	34.72	20,67
1	10.14	0.120	189.000	67	43.92	55,33
2	13.4	0.115	182.000	52	45.99	65,33
3	17.1	0.094	147.000	54	56.38	64,00

Tabla C20. Actividad fotocatalítica del Efluente en Industria Papelera con catalizador 3.

Réplicas Experimentales

Azul de Metileno [AM]

CATALIZADOR 5					
N	T _R (min)	ABS	[AM PPM]	T _{centri} (min)	% Degradación
1	6	0,365	1,265	10	87,35
2	11,1	0,200	0,668	10	93,32
3	15,2	0,169	0,555	15	94,44
4	20,04	0,148	0,479	15	95,20
5	30	0,130	0,414	15	95,85
6	40	0,063	0,172	15	98,28

Tabla C21. Replica Experimental catalizador 5 para AM.

CATALIZADOR 6					
n	T _R (min)	ABS	[AM PPM]	T _{centri} (min)	% Degradación
0	10	0,842	2,991	10	70,08
1	21	0,329	1,135	10	88,65
3	31	0,209	0,700	10	93,00
4	41	0,064	0,175	10	98,05
5	54	0,071	0,201	10	98,25

Tabla C22. Replica Experimental catalizador 6 para AM.

CATALIZADOR 7					
n	T _R (min)	ABS	[AM PPM]	T _{centri} (min)	% Degradación
0	5,52	0,309	1,062	10	89,38
1	16,02	0,151	0,490	10	95,10
3	26,2	0,122	0,385	10	96,15
4	36,4	0,089	0,266	10	97,34
5	46,4	0,075	0,215	10	97,85
7	68,4	0,059	0,157	15	98,43

Tabla C23. Replica Experimental catalizador 7 para AM.

Lignina.

Nota. La réplica experimental para el caso de la lignina se hizo el efluente de la papelería y los catalizadores que tuvieron mejor actividad fotocatalítica en la lignina artificial.

CATALIZADOR 4				
MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	% Degradación ABS
S/T	0	0	0,214	0,00
0	4,05	30	0,110	48,60
1	11,16	30	0,105	50,93
2	14,35	30	0,103	51,87
3	17,05	30	0,093	56,54
4	25,18	30	0,089	58,41

Tabla C24. Replica Experimental catalizador 4 para la Lignina.

CATALIZADOR 3				
MUESTRA	Tr(min)	Tcentri	ABS	% Degradación ABS
S/T	3,42	0	0,197	0,00
0	7,04	30	0,140	28,93
1	10,14	30	0,120	39,09
2	13,4	30	0,115	41,62
3	17,1	30	0,094	52,28

Tabla C25. Replica Experimental catalizador 3 para la Lignina.

C.2 Cinética de la Reacción

Las ecuaciones siguientes determinan el orden de reacción, donde C_A es la concentración respectiva de cada colorante. Partimos de la ecuación para la velocidad de reacción:

$$r = \kappa_A C_A^a; \quad (C0)$$

Por medio del método integral realizamos cálculos para los diferentes órdenes de reacción y utilizando regresión lineal por mínimos cuadrados, tomando en cuenta que las condiciones de trabajo son (aproximadamente):

Volumen del Reactor = 250 mL

Volumen de mezcla en el reactor = 200 mL

Características del Catalizador Basadas en el Diseño Factorial.

Peso del catalizador = 0.1 g

Ordenando linealmente tenemos:

Orden cero: $C_A = C_{A0} - kt$ (C1)

Primer Orden: $\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$ (C2)

Segundo orden: $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$ (C3)

Tercer orden:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{A0}^2} + 2kt \quad (C4)$$

Para calcular la conversión de la degradación en fracción Z_A :

$$\text{---} \quad (C5)$$

En las tablas siguientes mostramos los datos obtenidos experimentalmente, y con la ecuación obtenida de la curva de calibración; calculamos la concentración de los colorantes en partes por millón (ppm). Así mismo con la ecuación (C5) calculamos la conversión de la degradación del azul de metileno en presencia del TiO_2

Se muestran también, los datos obtenidos con las ecuaciones (C1),(C2),(B3) y (C4), para graficar en OriginLab 8 y así podremos conocer el orden de cada reacción con la recta que mejor se ajuste a la línea de tendencia para cada colorante.

Ejemplo. Aquí se muestra el seguimiento que se hizo para calcular el valor de la constante:

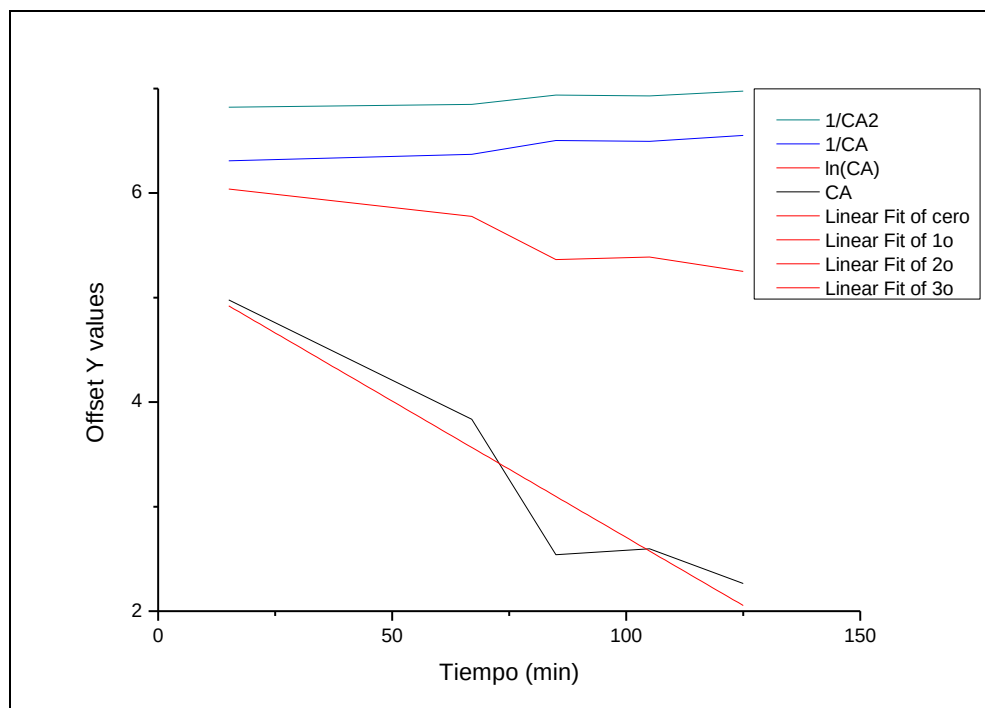
CATALIZADOR 1

$T_R(\text{min})$	ABS	[AM] PPM
15.3	0.119	0.37452492
25.3	0.152	0.49397329
35.3	0.147	0.47587505
51.3	0.135	0.43243928
66.3	0.161	0.52655011
81.3	0.131	0.41796069
100.3	0.15	0.48673399
120.3	0.13	0.41434104

Tabla C26. Datos obtenidos experimentalmente.

	ORDEN DE REACCIÓN		
	1er orden	2o orden	3er orden
t(min)	$\ln(C_A)$	$1/C_A$	$1/C_A^2$
15,3	-0,98209693	2,67004929	7,12916321
25,3	-0,70527384	2,02440097	4,09819928
35,3	-0,74259996	2,10139195	4,41584814
51,3	-0,83831335	2,31246338	5,34748688
66,3	-0,64140877	1,89915446	3,60678768
81,3	-0,87236789	2,3925695	5,72438881
100,3	-0,72003752	2,0545103	4,22101257
120,3	-0,88106587	2,41347078	5,8248412

Tabla C27. Datos de conversión obtenidos para cada orden de reacción.



Gráfica C1. Gráficos de conversión como función del tiempo para orden cero, primer orden, segundo orden y tercer orden.

Update Table					
	A	B	C	D	E1
1	Equation	$y = a + b \cdot x$			
2	Adj. R-Square	0,89012	0,87798	0,85448	0,82295
3			Value	Standard Error	
4	cero	Intercept	5,31458	0,39658	
5	cero	Slope	-0,02609	0,00451	
6	1o	Intercept	1,728	0,12112	
7	1o	Slope	-0,00752	0,00138	
8	2o	Intercept	0,1561	0,04032	
9	2o	Slope	0,00227	4,58893E-4	
10	3o	Intercept	0,00755	0,02844	
11	3o	Slope	0,00143	3,23768E-4	

Tabla C28.OriginLab para evaluación de pendientes.

Se construyeron los gráficos mostrados en base a los datos experimentales donde se hizo ajuste por mínimos cuadrados correspondientes.

Se concluye que el mejor ajuste corresponde al orden de reacción que presente un coeficiente de correlación de cercano a la unidad para ambos colorantes y se despeja este valor en la ecuación de velocidad de reacción.

APÉNDICE D

Caracterización de efluente en industria papelera

D.1 Determinación de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)

Esta prueba determina los requerimientos relativos de oxígeno de aguas residuales, efluentes y aguas contaminadas, para su degradación biológica. Expresa el grado de contaminación de un agua residual por materia orgánica degradable por oxidación biológica.

El agua residual contiene una cierta flora bacteriana, que tras un tiempo de incubación, actúa degradando la materia orgánica contenida en el agua residual. Si cierta cantidad del agua a analizar se introduce en un recipiente, y éste se cierra herméticamente, se crea un sistema que contiene el agua a analizar, con su flora bacteriana y aire, el cual contiene un 21% de oxígeno. En un tiempo determinado, los microorganismos consumen todo o parte del oxígeno contenido en el sistema al degradar la materia orgánica, liberando una cierta cantidad de anhídrido carbónico gaseoso. Suponiendo que se inhibe la nitrificación y que se retira del sistema el CO₂ gaseoso producido, la depresión que se registra en el sistema se deberá exclusivamente al descenso de la presión parcial del oxígeno, como consecuencia del consumo de oxígeno en la oxidación biológica de la materia orgánica.

Se tomaron 3000 mL de agua destilada, se colocaron en un recipiente para agua de disolución para DBO₅, se le colocó una bomba de oxigenación y se le agregaron las siguientes sustancias para crear los nutrientes necesarios para los microorganismos: Solución de Cl⁻, MgSO₄, Solución de CaCl₂ y Solución de PO₄ y de dejan aproximadamente 2 horas con estas condiciones para crear nuestra “agua de cultivo”. Después de este tiempo, se hace una determinación de la cantidad de oxígeno disuelto del “agua de cultivo”, en un vaso wheanclear de 300 mL se llena con esta, posteriormente se le agregaron 2 mL de sulfato y 2 mL de álcali, donde se formó un precipitado de color café, enseguida le agregamos 2 mL de H₂SO₄ y disolviéndolo quedando una solución amarilla. Se titularon por duplicado 100 mL de esta solución y con Na₂S₂O₃ y 4 gotas de almidón como indicador.



Fig.2.12 Determinación de DBO_5 .

Dádonos los siguientes resultados:

Muestra titulada	Vol. Gastado mL
1	3.5
2	3.5

Tabla D1. Resultados de la determinación de DBO_5 .

En base a estos resultados nos damos cuenta que la cantidad de Oxígeno es la adecuada para hacer los cultivos, para ello se tomaron 6 vasos wheanclear de 300 mL y se hicieron 3 diluciones por duplicado de 1%, 5% y 8% con el agua residual de la papelera y aforo con el agua de cultivo y se metieron a la incubadora a una temperatura de 16 °C por 5 días. Una vez transcurrido este tiempo se hace el procedimiento anterior para calcular la cantidad de oxígeno disuelto y se obtuvieron los siguientes resultados:

% Efluente titulado	Vol. Gastado mL
1	1.3
	1.7
5	6.3
	6.2
8	7.8
	7.6

Tabla D2. Volumen gastado de solución por % de dilución de efluente.

Y se hace la determinación de DBO_5 con la siguiente fórmula:

Donde **OD** es el oxígeno disuelto en el efluente y se calcula de la siguiente forma:

D.2 Determinación de Demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno consumido por las materias existentes en el agua, que son oxidables en condiciones operatorias definidas. La medida corresponde a una estimación de las materias oxidables presentes en el agua, ya sea su origen orgánico o inorgánico(J. Fernández).

El método empleado tradicionalmente para obtener el valor de la DQO es el denominado Método Normalizado, en el cual el agente oxidante es el dicromato potásico. Básicamente consiste en someter las muestras a tratamiento térmico durante unas dos horas en un digestor, después de la adición de un exceso conocido del oxidante(alicante).

En condiciones definidas, ciertas materias contenidas en el agua se oxidan con un exceso de dicromato potásico, en medio ácido y en presencia de sulfato de plata y de sulfato de mercurio. El exceso de dicromato potásico se valora con sulfato de hierro y amonio.

Se tomaron 25 mL de agua residual y se aforó a 100 mL, posteriormente en un vial para DQO (**HR Digestion Solution for COD 0-1500 ppm para HACH**) se le agregó 2 mL de agua destilada y a otro vial 2 mL de agua de la papelera. Se colocaron ambos viales en un termoreactor por 2 horas. Se tituló con $K_2Cr_2O_7$ y con indicador de Ferroin.



Fig. 2.13 Determinación de DQO.

Entonces para determinar el DQO se tiene por método analítico

Donde:

V_{bco} = volumen de blanco

V_m = volumen de muestra = 1.7 mL

N = Normalidad = 0.225

Eq_{1000} = equivalente químico = $(8000/2)$

$N \cdot eq_{1000}$ = (equivalente químico) (normalidad) = 900

Nota. Existe una manera más sencilla de saber el DQO por medio de un software que está programado en el espectrofotómetro HACH llamado DQO RA-1500. Donde RA, es rango

amplio para las concentraciones del efluente antes mencionado y fue el que se usó para la determinación del DQO para nuestro caso de estudio.

D.3 Determinación de Sólidos Suspendedos Totales y Sedimentables.

Se definen como la cantidad total de sólidos en suspensión en el agua y estos disueltos pueden afectar adversamente la calidad de un cuerpo de agua o un efluente de varias formas.

Se colocaron 1000 mL de efluente de la papelería en un sedimentador cónico. Dejó un tiempo de 45 minutos para que las partículas se sedimenten en el fondo. Después de 15 minutos más, se agitó sin llegar a la turbidez solo para despegar las partículas que se quedan en las paredes del sedimentador. Se toma la lectura y se observa que es de 1 mL de celulosa en el fondo, y estos serían los sólidos sedimentables.



Fig. 2.14 Determinación de Sólidos Sedimentables.

En seguida, se separó el efluente de los sólidos que quedaron en el fondo, se filtró en un papel GF/A con una bomba a vacío. Se pesó antes y después el papel GF/A, y se colocó en la estufa a 100°C y se mantuvo por 2 horas aproximadamente.



Fig. 2.15 Determinación de Sólidos Suspendedos Totales

Donde:

W_{ptm} = peso de papel muestra después de 2 horas en la estufa (grs) = 0.3414 g

W_p = peso de papel sin muestra (grs) = 0.3254 g.

V_m = volumen de la muestra (mL) = 850 mL.

Sólidos suspendidos totales = 1.88×10^{-5} g/mL

Sólidos sedimentables = 0.001 g/ mL

D.4 Potencial de Hidrógeno (pH)

Se basa en la capacidad de respuesta del electrodo de vidrio ante soluciones de diferente actividad de iones H^+ . La fuerza electromotriz producida en el electrodo de vidrio varía linealmente con el pH del medio. Se debe tener en cuenta la temperatura de la muestra ya que esta fuerza electromotriz afecta al valor del pH.

Con este tipo de análisis solo determinamos si el agua es ácida (aquella característica que provoca la corrosión de las tuberías de fierro), neutra o básica. Una solución que tenga pH menor que 7 es ácida, la que tenga un pH equivalente a 7 es neutra

y, si el pH es mayor que 7, la solución es alcalina. El pH fue determinado con un potenciómetro modelo HANNA HI 8014.



Fig. 2.16 Determinación de pH.

D.5 Determinación de Color.

El color del agua se debe a la presencia de sustancias orgánicas disueltas o coloidales, sustancias inorgánicas disueltas, así como cuerpos vivos presentes, tales como algas. Cuando hay turbidez, el agua presenta un color evidente y para obtener el color verdadero se recurre a algún mecanismo técnico. El color constituye una característica de orden estético y su acentuada concentración puede causar cierto rechazo. Para esta experiencia, se tomaron 10 mL del agua de efluente de la papelera se aforó a 100 mL con agua destilada, con el multifuncional HACH modelo DR 4000U se determinó que tanta cantidad de color tenemos presente en el efluente en unidades de Platino/cobalto (UPt/Co).



Fig. 2.17 Medición del Color.

Dándonos un valor de: $337 * 4 = 1348$ U Pt/Co.

Nota. Este valor corresponde el medido en el laboratorio de ambiental por el HACH.

D.6 Cantidad de Lignina

Al observar la composición química elemental, no hay diferencias importantes entre maderas. Carbono, hidrógeno y oxígeno combinados forman los principales componentes orgánicos de la sustancia madera, a saber celulosa, hemicelulosas y lignina; pequeñas cantidades pécticas también están presentes. Estos componentes orgánicos no son entidades químicas que pueden ser fácilmente identificables. La separación y la determinación cuantitativa de cada componente se realiza en el laboratorio por medio del uso de solventes y técnicas especiales.

Sin embargo la literatura nos muestra proporciones de sus compuestos orgánicos incluyendo la lignina en métodos de preparación estandarizados que son los siguientes: (en porciento de peso de la madera blandas y duras); lignina, 25-30% en maderas blandas y 17 – 25% en maderas duras. Con esto nos podemos percatar de la cantidad de lignina que puede tener el efluente de la papelera a través de un balance de masa (Tsoumis, 1991).

APÉNDICE E**Tarjeta de análisis de difracción de Rayos X (XRD)**

Aquí en este apartado se verá la tarjeta 73-1764 correspondiente al estudio realizado para determinar la fase anatasa del TiO_2 sin tratamiento y con tratamiento hidrotérmico para la obtención de las nanoestructuras. El número de tarjeta corresponde a la base de datos ya establecida en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

TiO ₂						
Titanium Oxide Anatase, syn						
Lattice: Body-centered tetragonal		Mol. weight = 79.90				
S.G.: I41/amd (141)		Volume [C.D.] = 135.25				
a = 3.77600	Z = 4	Dx = 3.924				
c = 9.49600		Wcor = 4.89				
ANX: AX2. Analysis: O2 Ti. Formula from original source: TiO2. ICSD Collection Code: 24276. Calculated Pattern Original Remarks: z(O) given as 5/24. Minor Warning: No R value given in the paper. Wyckoff Sequence: e a (41/AMDS). Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004) Schossberger, F., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., volume 104, page 358 (1942)						
Radiation: CuKα1		Filter:				
Lambda: 1.54060		d-sp: Calculated spacings				
SS/FOM: F30=436(0.0025,35)						

d (Å)	i	h	k	l
3.50827	999	1	0	1
2.47477	57	1	0	3
2.37150	180	0	0	4
2.32670	86	1	1	2
1.88800	230	2	0	0
1.69525	140	1	0	5
1.69254	135	2	1	1
1.49856	22	2	1	3
1.47707	98	2	0	4
1.36040	41	1	1	6
1.33502	45	2	2	0
1.27549	4	1	0	7
1.26138	66	2	1	5
1.24773	18	3	0	1
1.18575	3	0	0	8
1.18942	4	3	0	3
1.16335	31	2	2	4
1.15794	17	1	1	2
1.05691	3	2	1	7
1.04884	14	3	0	5
1.04095	15	3	2	1
1.01519	10	1	0	9
1.00414	6	2	0	8
0.99416	4	3	2	3
0.95285	18	3	1	6
0.94400	10	4	0	0
0.92223	1	3	0	7
0.91686	17	3	2	5
0.91158	10	4	1	1
0.89386	25	2	1	9
0.89386	25	1	1	10
0.88655	4	2	2	8
0.87956	3	4	1	3
0.87707	17	4	0	4
0.87474	8	3	3	2
0.84434	15	4	2	0
0.84072	3	1	0	11
0.82896	2	3	2	7
0.82475	14	4	1	5
0.81051	1	4	0	6
0.80809	6	3	0	9

Tabla E1. Tarjeta de análisis de difracción de Rayos X (XRD).