

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL TIPO ESPUMA  
CERÁMICA - ÓXIDO METÁLICO (CEROX) PARA LA DESCOMPOSICIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE NOX.

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología  
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental.

PRESENTA

I. N. Persa Sachenka Silva De La Portilla



# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

DIRIGIDA POR

## SINODALES

Presidente

---

Firma

Secretario

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

**Palabras Clave:** material cerámico, fotocatalisis, NOx.

El presente estudio describe la síntesis y caracterización de una espuma cerámica modificada con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) para la descomposición fotocatalítica de NOx. La espuma cerámica fue sintetizada usando una materia prima de fuente, denominada no convencional, específicamente lodo de una planta potabilizadora y arcilla. Una vez fijados los parámetros de la síntesis, tales como la relación lodo:arcilla:agua, temperatura de secado, temperatura de calcinación, entre otros; se procedió con la modificación de los materiales cerámicos utilizando dos precursores de titanio; isopropóxido y butóxido de titanio.

El material cerámico sin modificar se analizó mediante las técnicas de DRX y XPS revelando la presencia de aluminosilicatos (montmorillonita, muscovita, caolinita), arena (cuarzo) y óxido de hierro (hematita) y una cantidad razonable de hierro presente en su composición. Además, el material tuvo una alta porosidad (valor óptimo del 84%) lo cual lo convierte en un sustrato muy prometedor para depositar  $\text{TiO}_2$  que, en combinación con el hierro expuesto en su superficie, podría mejorar la actividad fotocatalítica del material al modificar el valor de su bandgap.

El material cerámico fue modificado mediante la técnica de impregnación incipiente utilizando dos precursores diferentes; isopropóxido y butóxido de titanio, en tres porcentajes en peso diferentes (1, 3 y 5 %). Además, el cerámico modificado se sometió a  $450^\circ \text{C}$  y se caracterizó por XPS, revelando una alta concentración de  $\text{TiO}_2$  en la superficie. Se realizaron pruebas preliminares fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando los materiales obtenidos.

## ABSTRACT

---

**Key words:** ceramic material, photocatalysis, NO<sub>x</sub>.

The synthesis and characterization of a ceramic foam modified with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for the photocatalytic decomposition of NO<sub>x</sub> is presented in this study. The ceramic foam was synthesized using non-conventional raw materials, namely sludge obtained from a drinking water treatment plant and clay. Once the synthesis parameters, such as the sludge:clay:water ratio, drying temperature, calcination temperature, among others, were fixed; the modification of the ceramic materials was conducted by using two titanium precursors, namely titanium isopropoxide and butoxide.

The undoped ceramic material was analyzed by XRD and XPS techniques, revealing the presence of aluminosilicates (montmorillonite, muscovite, kaolinite), sand (quartz) and iron oxide (hematite) phases and a reasonable amount of iron in its structure, this along with the high porosity of material (optimal value 84% ) make it a highly promising substrate to deposit TiO<sub>2</sub>, which in combination with the iron exposed on its surface, could enhance the photocatalytic activity of the material by expanding its bandgap. The ceramic material was doped by wet impregnation using two different precursors; titanium isopropoxide and butoxide, at three different weight percentage (1, 3 and 5 wt%). Furthermore, the doped ceramic was treated at 450 °C and characterized by XPS, revealing a high TiO<sub>2</sub> concentration on the surface of the materials. Photocatalytic tests for the decomposition of NO<sub>x</sub> using the obtained materials were conducted.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González  
Dr. Fabricio Espejel Ayala.**

## AGRADECIMIENTOS

## Contenido

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
AGRADECIMIENTOS.....	6
Capítulo I. GENERALIDADES DEL PROYECTO .....	13
Introducción.....	14
Antecedentes .....	18
Planteamiento del problema.....	22
Justificación.....	23
Objetivos .....	24
Alcances.....	24
Hipótesis .....	24
Capítulo II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	25
Desechos industriales .....	26
Valorización de desechos industriales.....	26
Lodos.....	26
Características generales del proceso de potabilización de agua .....	27
Uso de lodos para fabricación de materiales cerámicos.....	28
Cerámicos .....	28
Silicatos .....	30
Arcillas .....	31
Sólidos celulares .....	32
Estructuras de los sólidos celulares.....	32
Propiedades de los sólidos celulares.....	33
Aplicaciones de los sólidos celulares.....	34
Cerámicos celulares.....	36
Estructura de materiales cerámicos celulares .....	36
Propiedades de materiales cerámicos celulares .....	37
Aplicaciones de materiales cerámicos celulares .....	38
Fotocatálisis .....	38
Fotocatalizadores .....	39
Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	40
Uso de TiO <sub>2</sub> en el tratamiento de contaminantes atmosféricos .....	42
Tratamiento fotocatalítico de NO <sub>x</sub> empleando materiales funcionalizados.....	42

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
Metodología general.....	46
Síntesis del material tipo espuma cerámica.....	47
Experimentación realizada para la síntesis del corazón negro.....	49
Modificación del material cerámico.....	50
Experimentación realizada para la modificación del material cerámico.....	52
Pruebas fotocatalíticas.....	53
Arreglo experimental.....	54
Experimentación realizada para las pruebas fotocatalíticas.....	55
Curva de calibración.....	55
Pruebas de degradación.....	55
Capítulo IV. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
Materia prima.....	57
Análisis cristalográfico.....	57
Difracción de rayos X (DRX).....	57
Síntesis del material cerámico.....	58
Análisis elemental.....	58
Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS).....	58
Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	60
Análisis morfológico.....	61
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
Material cerámico modificado.....	62
Análisis elemental.....	63
Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS).....	63
Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	67
Análisis morfológico.....	69
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	69
Análisis cristalográfico.....	70
Difracción de rayos X (DRX).....	70
Propiedades ópticas.....	71
Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	71
Pruebas fotocatalíticas.....	72
Capítulo V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	78
Conclusiones.....	79
Perspectivas.....	81
ANEXOS.....	82
Bibliografía.....	93



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Muertes por contaminación atmosférica en diferentes países y estimación para el año 2060 [3]. .....	14
Figura 2. Medidas de tratamiento y mitigación de NOx [5]......	16
Figura 3. Clasificación de los materiales cerámicos.....	29
Figura 4. Tetraedro silicio-oxígeno (SiO <sub>4</sub> <sup>-4</sup> ). .....	30
Figura 5. Estructura de la arcilla de caolinita [38]......	31
Figura 6. Ejemplos de sólidos celulares [43]. a) Sólido tridimensional con celdas abiertas: espuma de níquel b) Sólido tridimensional con celdas abiertas: espuma de hierro c) Material de celdas cerradas de espuma de aluminio d) Material de celdas abiertas de espuma de hierro. ....	33
Figura 7. Productos de cerámica de panal de matriz bidimensional [53]. .....	36
Figura 8. Espumas: a) una espuma cerámica reticulada de celda abierta, b) una espuma cerámica de burbuja cerrada.....	37
Figura 9. Representación esquemática de la foto-excitación en un semiconductor seguido de las vías positivas de des-excitación [63]. .....	39
Figura 10. Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	40
Figura 11. El espectro solar en la superficie de la tierra.....	41
Figura 12. Clasificación morfológica de materiales fotocatalíticos en función de su dimensionalidad [63, 83]. .....	43
Figura 13. Metodología general. ....	46
Figura 14. Síntesis del material tipo espuma cerámica – óxidos metálicos (CEROX). .	48
Figura 15. Etapas impregnación incipiente de cerámico celular. ....	52
Figura 16. Arreglo experimental para pruebas fotocatalíticas de degradación de NOx.	54
Figura 17. Curva de calibración para generación de NOx variando cantidad de Cu en la reacción fijando la cantidad de HNO <sub>3</sub> .....	55
Figura 18. Resultados DRX para lodo, arcilla y cerámico celular sintetizado a 1250 °C. ....	57
Figura 19. Análisis elemental XPS de cerámico celular sintetizado a partir de lodos y arcilla.....	58
Figura 20. Deconvolución del cerámico celular de ventana específica de Fe. ....	59

Figura 21. Deconvolución del cerámico celular de la ventana específica de O1s.....	59
Figura 22. Análisis EDS del cerámico celular con la cantidad de porcentaje en peso de cada elemento.....	60
Figura 23. Micrografías SEM del material cerámico celular. ....	61
Figura 24. Estructuras obtenidas de la síntesis del cerámico celular sometidas distintas temperaturas. ....	62
Figura 25. Análisis elemental XPS del material cerámico modificado (isopropóxido 5%) y tabla de porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra. ....	63
Figura 26. Análisis XPS de titanio de a) material cerámico no modificado y b)material cerámico modificado con isopropóxido al 5%. ....	64
Figura 27. Deconvolución de espectros XPS de Fe2p del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.....	65
Figura 28. Deconvolución de espectro XPS de O1s del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.....	65
Figura 29. Deconvolución de espectro XPS deTi2p del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.....	66
Figura 30. Análisis EDS a muestras de corazón negro modificados con butóxido de titanio a 1 y 5% en peso y tabla de composición elemental.....	67
Figura 31. Análisis EDS a muestras de corazón negro modificados con isopropóxido de titanio a 1 y 5% en peso y tabla de composición elemental. ....	68
Figura 32. Micrografías SEM del material cerámico celular modificado con butóxido de Ti a) 1%, b) 5% e isopropóxido de titanio c) 1% y d) 5%.....	69
Figura 33. Resultados DRX de corazón negro y muestras modificadas con isopropóxido y butóxido de titanio. ....	70
Figura 34. Gráficos Tauc de corazón negro sin modificar y modificado con isopropóxido y butóxido de titanio a 1, 3 y 5 % en peso.....	72
Figura 35. Curva de calibración para generación de NOx variando a) Cu y flujo de gas acarreador y b) Cu, flujo y tiempo. ....	73
Figura 36. Curva de calibración para generación de NOx variando cantidad de Cu y exposición a lámpara UV. ....	73
Figura 37. Pruebas de fotólisis por triplicado a material sin modificar con luz y sin luz UV. ....	74

Figura 38. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz UV de 256 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min). ..... 75

Figura 39. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con isopropóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz UV de 256 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min). ..... 76

Figura 40. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz de 365 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min). ..... 77

Figura 41. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz de 365 nm..... 92

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes fotocatalizadores con su band gap y algunas especificaciones. ....	17
Tabla 2. Estudios de materiales porosos dopados con TiO <sub>2</sub> para el tratamiento de NOx. .....	21
Tabla 3. Características de los sólidos celulares clasificados según su material base.	34
Tabla 4. Aplicaciones de materiales sólidos celulares de acuerdo con el tipo de estructura. ....	35
Tabla 5. Aplicaciones de materiales sólidos celulares de acuerdo con el material base. .....	35
Tabla 6. Ejemplos seleccionados de contaminantes degradados por POA en fotocatalizadores basados en TiO <sub>2</sub> en ambiente gaseoso. ....	42
Tabla 7. Materiales utilizados para la síntesis del cerámico celular. ....	47
Tabla 8. Síntesis de la espuma cerámica a partir de residuos de arcilla y lodo. ....	49
Tabla 9. Síntesis de la espuma cerámica a partir de residuos de arcilla y vidrio. ....	49
Tabla 10. Reactivos para la modificación del cerámico celular. ....	50
Tabla 11. Bibliografía consultada para la propuesta de método y condiciones de impregnación. ....	51
Tabla 12. Etapas Impregnación incipiente de cerámico celular. ....	52
Tabla 13. Reactivos utilizados para las pruebas fotocatalíticas. ....	53

# **Capítulo I.**

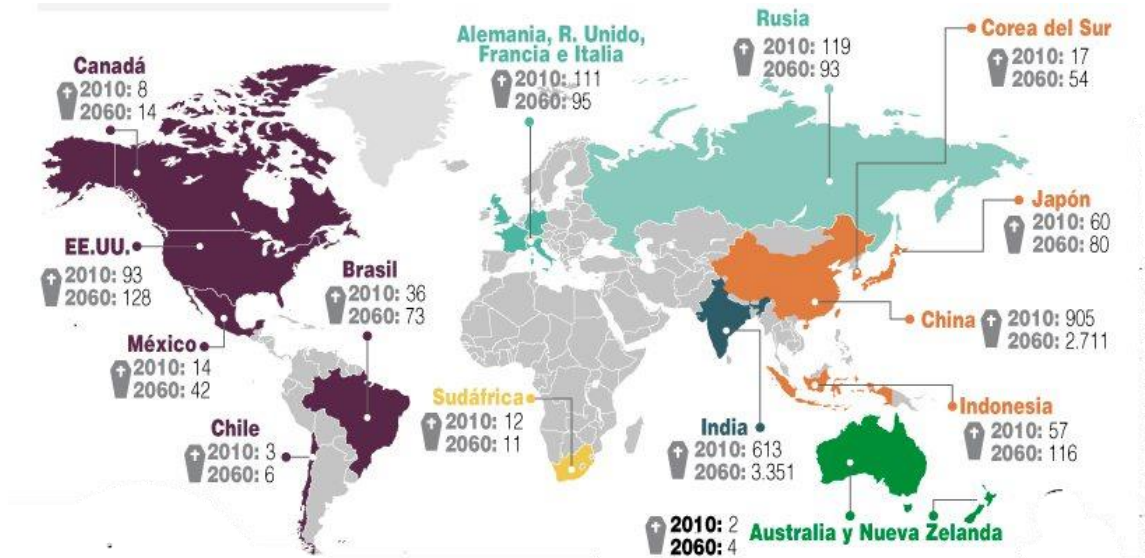
# **GENERALIDADES**

# **DEL PROYECTO**

## Introducción

La contaminación atmosférica se ha convertido en una preocupación creciente en los últimos años. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS) este tipo de contaminación es el principal riesgo ambiental para la salud [1]. Tanto la OMS como el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) han resaltado que la contaminación del aire representa una de las áreas focales estratégicas para combatir causas fundamentales de mortalidad y morbilidad a nivel mundial [2]. La contaminación del aire tiene un impacto doble tanto en la salud de los seres vivos como en el cambio climático. La figura 1 muestra las cifras de las muertes prematuras a causa de la contaminación atmosférica en el año 2010 (las cifras se muestran en miles de habitantes) y presenta una estimación para el año 2060 dando a conocer que si se mantienen las tendencias actuales de contaminación se duplicarán o hasta triplicarán, generando repercusiones en la población como en la producción económica [3].

*Figura 1. Muertes por contaminación atmosférica en diferentes países y estimación para el año 2060 [3].*



El marco legislativo por el cual está regida la regulación de la contaminación es primeramente en la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos donde el párrafo 5° del artículo cuatro establece el derecho de toda persona a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar. Por su parte, el artículo 27° establece las bases de la regulación de los recursos naturales, de los elementos naturales y de los

asentamientos humanos. En materia de aire, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) es reglamentaria del artículo 27 constitucional en materia de preservación y restauración del equilibrio ecológico, y tiene como objetivos establecer las bases para la prevención y el control del aire, agua y suelo. La normatividad aplicada para la evaluación de la calidad del aire, en específico para dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), es la NOM-023-SSA1-1993 la cual a su vez se complementa con la NOM-CCAM-004-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de nitrógeno en el aire, ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

La mayor parte del consumo energético en el mundo está basado en el uso de combustibles fósiles. Estos procesos producen cantidades masivas de gases efecto invernadero, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NO}_x$  [4]. El óxido de nitrógeno (II) y el óxido de nitrógeno (IV), ambos considerados como  $\text{NO}_x$ , son gases muy dañinos y tóxicos emitidos principalmente por actividades antropogénicas [5]. Estos se forman cuando el nitrógeno atmosférico y el oxígeno reaccionan como resultado de las altas temperaturas que se alcanzan durante la combustión de combustibles fósiles [4]. Además de que se han identificado como contribuyentes a la formación de la lluvia ácida, así como contaminantes criterio debido a que son perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos como para el medio ambiente.

Debido a la creciente contaminación atmosférica, se han desarrollado e implementado metodologías para controlar las emisiones de  $\text{NO}_x$ , que se dividen en métodos primarios y secundarios [6] (figura 2). Los métodos primarios tienen como objetivo la prevención de la formación de los  $\text{NO}_x$  donde estos se forman dentro de la zona de combustión. En estos métodos los parámetros de combustión se ajustan para reducir la formación de  $\text{NO}_x$  mientras que los métodos secundarios se enfocan en la reducción de los  $\text{NO}_x$  ya formados. Los métodos más comunes son la reducción catalítica selectiva (SCR) y la reducción catalítica no selectiva (SNCR) [5]. El empleo de procesos fotocatalíticos como método secundario es una de las pocas medidas activas que consigue atenuar los daños originados por estos contaminantes, reduciendo su concentración en el ambiente [7].

La fotocatalisis heterogénea para la eliminación de gases contaminantes se basa en la oxidación-reducción de estos compuestos presentes en el aire mediante un catalizador semiconductor activado por fotones de una determinada longitud de onda [8]. Ha sido muy estudiado debido a su versatilidad en la utilización como proceso de degradación

de la mayor parte de los contaminantes, por ello es una de las técnicas de oxidación avanzada más utilizadas para el tratamiento de contaminación atmosférica [9].

Los materiales fotocatalizadores normalmente son semiconductores de banda ancha. Dichos materiales deben presentar eficaz resistencia a la fotocorrosión [9], químicamente y físicamente estable, no tóxico [10], estable y fotoactivo en un intervalo amplio para que sea considerado un fotocatalizador eficaz. Por ejemplo uno de los mayormente usados es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el cual se ha estudiado ampliamente en los últimos años debido a sus múltiples propiedades, aunque no es el único. Existen algunos otros que pueden actuar como fotocatalizadores como lo son  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  (tabla 1), entre otros [9].

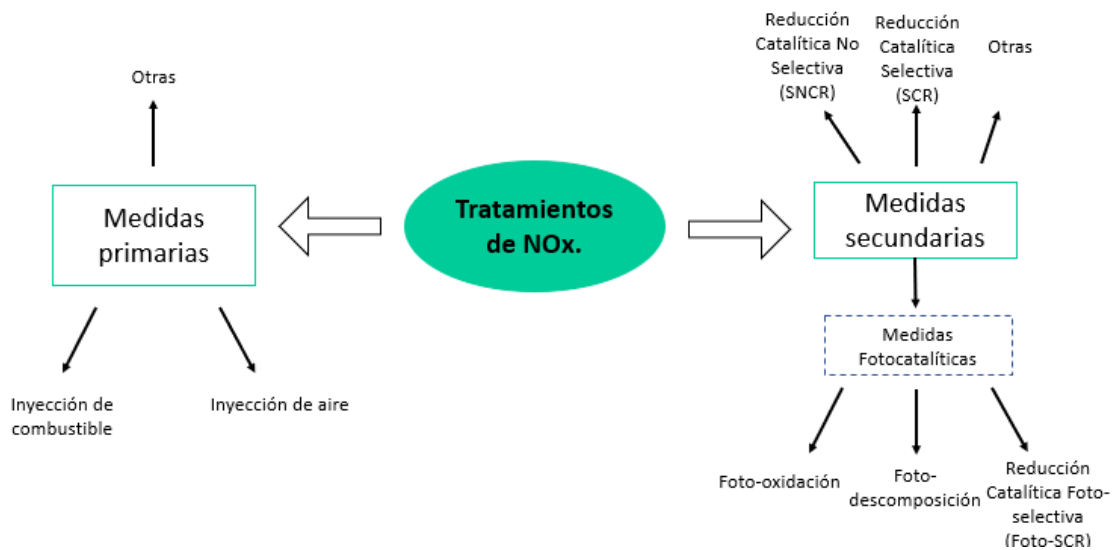


Figura 2. Medidas de tratamiento y mitigación de  $\text{NO}_x$  [5].

Durante los últimos años, los cerámicos celulares, han despertado un interés creciente para su uso como materiales de soporte en aplicaciones tecnológicas e industriales debido a dos de sus características inherentes: el carácter refractario de la matriz cerámica y el tipo de microestructura que poseen [11], son una clase específica de materiales que contienen un alto nivel de porosidad (superior al 60% en volumen) [12] siendo su particular microestructura lo que hace que estos materiales sean ligeros y permitan conservar elevados valores de resistencia y dureza. Su gran intervalo de propiedades hace que sean aptos para cumplir funciones que otros sólidos no son capaces [11]. Como sucede en cualquier material celular, el tamaño celular, la morfología y el grado de interconexión son factores importantes que influyen en las posibles aplicaciones de estos materiales [13]. Dentro de las aplicaciones es recomendable tener



celdas cerradas cuando se utilizará como aislamiento térmico, mientras que para filtros se requieren celdas abiertas [14].

La elaboración de cerámicos celulares puede tener diferentes orígenes con respecto a los agentes que contribuyen a la formación de poros en las estructuras; natural, sintético o de desechos, siendo estos últimos propuestos para la producción de sólidos celulares con bajo impacto ambiental [15]. Además, se busca dar uso a residuos industriales los cuales representan un problema con importante connotación económica, implicaciones ambientales, ecológicas [16] y tiene un beneficio especial, ya que reduce la responsabilidad ambiental generada por la disposición de estos en el medio ambiente [15].

<b>FOTOCATALIZADOR</b>	<b>BAND GAP (eV)</b>	<b>OBSERVACIONES</b>	<b>REFERENCIA</b>
<b>Trióxido de wolframio (WO<sub>3</sub>)</b>	2.8	Es tóxico, alto costo, puede ser activado con la luz visible.	[17], [18]
<b>Sulfuro de Cadmio (CdS)</b>	2.4	Es tóxico, alto costo, activo en la región de luz visible.	[17]
<b>Óxido de zinc (ZnO)</b>	3.2	No es tóxico, bajo costo, activo en la región UV, gran disponibilidad.	[17], [19], [18]
<b>Sulfuro de zinc (ZnS)</b>	3.6	Es tóxico, alto costo, presenta un buen rendimiento fotocatalítico, activo en el rango UV.	[17]
<b>Óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	2.2	No es tóxico, bajo costo, puede ser activado en el rango de luz visible.	[18]
<b>Dioxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (anatasa)</b>	3.2	No es tóxico, bajo costo, fotosensible.	[17], [18], [20]

*Tabla 1. Diferentes materiales fotocatalizadores con su band gap y algunas especificaciones.*

Por lo cual en este proyecto se utilizó materia prima no convencional, lodos generados en una planta potabilizadora mezclados con arcilla de una fábrica de ladrillos, para obtener un material tipo espuma cerámica – óxido metálico (CEROX) siendo modificado superficialmente con TiO<sub>2</sub> para su potencial uso en la degradación fotocatalítica de NOx.

## Antecedentes

Verbruggen [21] menciona que la fotocatalisis se ha convertido en una tecnología viable en diferentes campos, tales como en la purificación de agua y remediación de la contaminación en el aire. Este trabajo reporta una extensa investigación sobre el uso y optimización de los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  para aplicaciones en remediación del aire. Esta fuente sirve de base para conocer la degradación de contaminantes atmosféricos por medio de la fotocatalisis mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor. La revisión publicada en 2012 por Lasek et. al. [5] describe algunos métodos para eliminar  $\text{NO}_x$  mediante reacciones fotocatalíticas. Se menciona que dichos métodos pueden clasificarse en tres grupos principales: reducción fotocatalítica selectiva, foto-oxidación y foto-descomposición. Por lo cual la contribución de esta revisión es para conocer y mejorar la eficiencia en cuanto a eliminación de  $\text{NO}_x$ .

Los materiales cerámicos celulares han generado, en los últimos años, un interés creciente para su uso en un gran número de aplicaciones tecnológicas e industriales [11]. Se han encontrado una amplia variedad de aplicaciones, como, por ejemplo; filtros, membranas, sustratos catalíticos, aislantes térmicos, materiales refractarios, paneles estructurales de bajo peso, entre otros [22].

Ramírez et. al. [23] aborda el tema de reutilización de residuos mediante el uso de lodos y arcillas de una planta potabilizadora en el cual se hizo uso de un diseño de experimentos factorial  $3^3$  para la optimización de las condiciones del proceso. También se presenta un análisis de los parámetros del proceso y los mecanismos fisicoquímicos involucrados en la elaboración de una espuma de vitrocerámica. Las conclusiones reportadas mencionan que el material cerámico puede optimizarse por porosidad o por resistencia. Este artículo aporta resultados más significativos, ya que está más apegado a la investigación que se pretende realizar en el presente proyecto, por lo cual las mejores condiciones encontradas en los estudios anteriores para la elaboración de material cerámico celular son clave fundamental para el inicio del desarrollo de este proyecto.

En la tabla 2 se presentan los casos de estudio de materiales similares para el tratamiento de  $\text{NO}_x$  utilizando como material fotocatalítico el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), se observa que los materiales de soporte utilizados en la bibliografía consultada son adoquines de concreto [24], morteros de cemento [25], materiales con diferentes

proporciones de zeolita [26], entre otros. Es importante mencionar que el método más utilizado para la modificación de los materiales fue por medio de impregnación incipiente [27, 26, 28] aunque también se han utilizado técnicas de calcinación [29, 30] y sol-gel [27, 31].

Uno de los artículos más significativos para complementar esta investigación es el trabajo de Lin y colaboradores [27] debido a que el material se preparó con butóxido de titanio y dopado con platino por medio de impregnación. Este artículo contribuye a conocer cómo se lleva a cabo el método de impregnación reportando los tiempos y temperaturas de impregnado, secado y activación/calcinación que se utilizaron además de que el precursor que se utilizó es de interés para ser utilizado en el dopaje de esta investigación. Jan y colaboradores [26] utilizaron zeolita H-ZSM-5 con  $\text{TiO}_2$  las cuales se prepararon mediante un método simple de impregnación húmeda incipiente obteniendo mecanismos simultáneos de oxidación y reducción de óxido nítrico (NO) y utilizaron una corriente gaseosa de acetona y óxido nítrico. La aportación de este trabajo fue conocer las condiciones utilizadas en la técnica de impregnación y demuestra que es posible utilizar una corriente gaseosa mezclada, de acetona con óxido nítrico, para las pruebas fotocatalíticas.

En el trabajo de Ballari et al., [24] se usó como material de soporte adoquines de concretos comerciales con  $\text{TiO}_2$ , además se utilizó NO y  $\text{N}_2$  como gas acarreador. La mayor aportación de este trabajo es que el nitrógeno molecular puede ser utilizado como gas acarreador en las pruebas fotocatalíticas para probar los materiales obtenidos.

Signoretto et. al. [28] empleó nanotitania soportada en sistemas de sílice mesoporosa por medio de la técnica de impregnación húmeda incipiente donde se obtuvo la oxidación de  $\text{NO}_x$  y se utilizó el material MCM-41 e isopropóxido de titanio como precursor para la impregnación. Esta fuente aporta el uso de otro precursor que se utilizará en la experimentación de este trabajo; además de que se hace por medio de impregnación húmeda incipiente en un material poroso, lo cual nos proporciona una idea de si tanto la técnica de modificación como el precursor utilizado son viables para depositar  $\text{TiO}_2$  en el material.

Del análisis anterior se aprecia que el tema de degradación fotocatalítica por medio de cerámicos celulares funcionalizados aún sigue siendo investigado, debido a que existe poca información donde se utilice un material creado a partir de residuos no convencionales y dopado con  $\text{TiO}_2$  que sea capaz de lograr la degradación fotocatalítica

de NOx. Por tanto, el presente estudio tiene como objetivo llevar a cabo la síntesis del material cerámico celular, modificar el material con TiO<sub>2</sub> y llevar a cabo las pruebas preliminares de degradación fotocatalítica desarrollando un protocolo para determinar si el producto elaborado a partir de materiales tipo espuma cerámica-óxido metálico (CEROX) presenta actividad fotocatalítica para ser utilizado en procesos de degradación de NOx.

<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO DE TRATAMIENTO</b>	<b>OBSERVACIONES</b>	<b>REFERENCIA</b>
Fotocatalizador de TiO <sub>2</sub> con carbono dopado con Pt	Oxidación de NO <sub>x</sub>	Se preparó por medio de la técnica de sol-gel con butóxido de titanio, se dopo con Pt por el método de impregnación.	[27]
Fotocatalizadores de TiO <sub>2</sub> dopados con carbono mesoporoso	Oxidación de NO	Se realizó a través de carbonización directa y utilizaron tetracloruro de titanio y dietanolamina como precursores.	[29]
Zeolitas soportadas con TiO <sub>2</sub>	Mecanismos simultáneos de oxidación y reducción de NO	Se prepararon por medio de la técnica de impregnación húmeda incipiente. La corriente gaseosa utilizada fue una combinación de acetona y óxido nítrico.	[26]
Adoquines de concreto comercial con TiO <sub>2</sub>	Oxidación de NO	Se utilizó NO y N <sub>2</sub> para estabilizar como gas acarreador.	[24]
Nanotitania soportada en sistemas de sílice mesoporosa	Oxidación de NO <sub>x</sub>	Se realizó por medio de la técnica de impregnación húmeda incipiente y se usó isopropóxido de titanio.	[28]
TiO <sub>2</sub> dopado con Pt	Oxidación de NO <sub>x</sub>	Se preparó por el método de sol-gel. Se atribuye la formación de una sinergia entre Pt <sup>4+</sup> y PtO por la eficiencia fotocatalítica lograda.	[31]
Nitrato de carbono con TiO <sub>2</sub>	Oxidación de NO	Se preparó a través de un método simple de calcinación utilizando P25 comercial y melamina como precursores.	[30]
Nanocompositos de titanio/grafeno	Oxidación y degradación de NO <sub>x</sub>	Se sintetizaron mediante un proceso solvotermal utilizando isopropóxido de titanio como precursor.	[32]
Morteros de cemento con TiO <sub>2</sub> dopado con Fe y V	Oxidación de NO <sub>x</sub>	El material dopado con Fe presentó mayor eficiencia mostrando mayor sensibilidad a la luz visible.	[25]

*Tabla 2. Estudios de materiales porosos dopados con TiO<sub>2</sub> para el tratamiento de NO<sub>x</sub>.*

## Planteamiento del problema

Los efectos nocivos causados por la contaminación atmosférica están evidenciados y representan una temática preocupante a nivel global, motivo suficiente para actuar disminuyendo los niveles de contaminación. Uno de los contaminantes responsables de la contaminación atmosférica son los óxidos de nitrógeno, conocidos como NO<sub>x</sub>, son catalogados como contaminantes criterio debido a que son perjudiciales para la salud y el bienestar de la población y del medio ambiente, además de que son los responsables de la formación del smog fotoquímico y principales contribuyentes a la formación de la lluvia ácida.

Dicha problemática está suscitando el desarrollo de nuevas técnicas innovadoras purificantes del aire que sean capaces de remediar el daño causado por las actividades antropogénicas, como lo son los procesos de oxidación avanzada (POA) los cuales se ha demostrado que constituyen tecnologías prometedoras para el tratamiento y control de contaminantes en aire. Existen una variedad de técnicas para el tratamiento de contaminantes atmosféricos que forman parte de la clasificación de los POA pero una técnica que se ha convertido en una opción viable para la purificación del aire es la fotocatalisis heterogénea debido a que se puede utilizar energía solar, lo cual implica reducción en los costos y se puede considerar una tecnología sostenible con el medio ambiente.

Para contribuir a la solución de la problemática sobre los efectos causados por los gases tóxicos generados por la quema de combustibles fósiles se propone el desarrollo de un material cerámico celular formado a partir de materias primas no convencionales dopado por medio de la técnica de impregnación incipiente con TiO<sub>2</sub>. De esta manera se busca obtener un material tipo espuma cerámica-óxido metálico (CEROX) el cual presenta en su estructura hierro, debido a las materias primas no convencionales de las cuales está formado. Se espera que haya una sinergia entre ambos materiales, TiO<sub>2</sub> y Fe, para poder ampliar su espectro fotoactivo para que sea eficaz en la degradación de NO<sub>x</sub>.

## Justificación

El desarrollo demográfico e industrial ha causado una problemática alarmante debido a la cantidad de residuos industriales y contaminantes atmosféricos que se generan, lo cual representa un área de oportunidad para el desarrollo de materiales generados a partir de residuos de materias primas no convencionales como lo son lodos, generados durante el tratamiento de potabilización del agua y de arcillas, con la finalidad de utilizar estos recursos y darles una aplicación práctica para combatir la contaminación generando materiales porosos que pueden ser utilizados como materiales de soporte, dichos materiales conocidos como espumas cerámicas, representan una alternativa como sustratos en la generación de fotocatalizadores debido a sus propiedades como lo son sus estructuras celulares porosas, su baja densidad relativa además de su ligereza y resistencia lo cual hace posible usarlos en distintas condiciones de operación.

Los materiales cerámicos celulares combinados con materiales fotocatalíticos, en este caso dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), para la descomposición de contaminantes atmosféricos representa un aporte para encaminar el desarrollo de un material que puede contribuir a la descomposición de gases tóxicos, en este caso  $\text{NO}_x$ , como un proceso de tratamiento de residuos y de disminución de contaminantes.

La necesidad de la formación de un material funcional y estructural llevan al planteamiento de este proyecto, el cual comprende desde la síntesis del material celular para después modificarlo con  $\text{TiO}_2$  para conferirle a dicho material propiedades fotocatalíticas, y sea potencialmente útil en pruebas de degradación fotocatalítica de  $\text{NO}_x$ , realizando caracterizaciones tanto de la materia prima como del material formado y del material modificado.

## **Objetivos**

### GENERAL

Sintetizar y caracterizar un material cerámico celular (usando materias primas no convencionales) modificado con dióxido de titanio para su potencial uso en el tratamiento fotocatalítico de NO<sub>x</sub>.

### ESPECÍFICOS

Sintetizar el material tipo cerámico celular a partir de fuentes no convencionales.

Caracterizar el material por medio de técnicas XPS, SEM/EDS, cristalografía de rayos X.

Optimizar el método de fabricación de espumas cerámicas por medio de la modificación del material con TiO<sub>2</sub>.

Realizar pruebas preliminares de degradación fotocatalítica de NO<sub>x</sub> empleando el material sintetizado.

## **Alcances**

Este proyecto comprende desde la síntesis del material CEROX, la caracterización de dicho material por medio de las técnicas de XPS, SEM/EDS, cristalografía de rayos X y UV-Vis DRS, hasta la ejecución de pruebas preliminares para la descomposición fotocatalítica de NO<sub>x</sub>.

## **Hipótesis**

El material tipo espuma cerámica, fabricado a partir de fuentes no convencionales y modificado con dióxido de titanio, presentará mejores valores de band gap (debido a sinergia de óxidos de hierro, presentes en el material, y la modificación con dióxido de titanio), que el material puro, para ser empleado en procesos de tratamiento de NO<sub>x</sub>.



# **Capítulo II.**

# **FUNDAMENTOS**

# **TEÓRICOS**

## **Desechos industriales**

La cuestión referente a los desechos industriales generados debido a la actividad económica en México representa uno de los principales problemas a los cuales se enfrenta la política ambiental. Esto se debe al incremento de la industrialización, produciendo una mayor demanda de materias primas para satisfacer el creciente consumo de bienes y servicios de una población en aumento y con patrones de consumo cambiantes y cada vez más demandantes. A la par crecieron la generación de residuos de distintos tipos y los problemas asociados para su disposición adecuada, así como las afectaciones a la salud humana y a los ecosistemas [33].

Los residuos se definen en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) como aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquido o gaseoso y que se contienen en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma Ley (DOF, 2003). En función de sus características y orígenes, se les clasifica en tres grandes grupos: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP).

### **Valorización de desechos industriales**

Según un informe publicado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) en 2012 reporta que para el periodo 2006-2012 los lodos obtenidos de las plantas de tratamiento de aguas se produjeron en un volumen de 232 toneladas anuales representando una problemática con repercusión económica, ambiental y ecológica. A causa de esta problemática surge la valorización de residuos, la cual se refiere a la optimización de las características de los desechos mediante procesos de reutilización, recuperación y reciclado. De esta manera se obtienen como beneficios la reducción del volumen de residuos que se desechen y reemplazando las materias primas provenientes de recursos naturales por estos materiales recuperados.

### **Lodos**

Los lodos son sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de

las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización los cuales resultan como subproductos de estas actividades, la NOM-004-SEMARNAT-2002 establece las especificaciones y los límites máximos permisibles de contaminantes en los lodos y biosólidos. Los lodos que se producen en el proceso de potabilización provienen de: la coagulación química, ablandamiento por precipitación, lavado de filtros, pre-sedimentación, remoción de Fe y Mn por oxidación, y salmueras gastadas para la regeneración de resinas. Estos desechos varían mucho en cuanto a su composición, contienen tanto lo que remueven como los reactivos que se añaden y otros componentes originalmente presentes en el agua.

### **Características generales del proceso de potabilización de agua**

El 28 de julio del 2010 la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al agua y al saneamiento, reafirmando que un agua potable limpia y el saneamiento es indispensable para una vida humana digna.

Las diversas actividades agrícolas, ganaderas, industriales y recreacionales del ser humano han traído como consecuencia la contaminación de las aguas superficiales con sustancias químicas y microbiológicas, además del deterioro de sus características estéticas. Para hacer frente a este problema, es necesario someter al agua a una serie de operaciones o procesos unitarios, a fin de purificarla o potabilizarla para que pueda ser consumida por los seres humanos.

Es bien conocido que en México el suministro de agua potable a las poblaciones es un servicio cuya responsabilidad está a cargo de los municipios, conforme a lo dispuesto en el artículo 115 constitucional. Para tal fin, en de los ayuntamientos se constituyen organismos operadores de agua potable alcantarillado y saneamiento. Son estos los responsables directos de abastecer agua en cantidad suficiente y con la calidad que cumpla con la normativa aplicable, la cual está establecida en la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización [34].

El proceso de potabilización de agua es la ejecución de una serie de operaciones unitarias y procesos encaminados a producir agua apta para el consumo humano (NOM 127, 1994) que no contenga contaminantes perjudiciales con características químicas y microbiológicas. El suministro de agua potable implica diversos aspectos entre los que

se encuentra la adecuación de su calidad para consumo humano. Para ello se requiere encontrar la forma más conveniente de hacerlo, tanto desde el punto de vista técnico como del económico. Lo más común es efectuar el suministro de agua a partir de las denominadas fuentes convencionales, compuestas por las aguas subterráneas (acuíferos) y las superficiales como ríos, lagos y presas (CNA, 2007). Los procesos de potabilización están en función de la calidad del agua en las fuentes de captación, pudiendo ser tan sencillo como la desinfección, o involucrar diversas operaciones unitarias como oxidación, coagulación, floculación, sedimentación y filtración, además de la desinfección. En algunos casos, se llega a requerir intercambio iónico, ósmosis inversa o adsorción con carbón activado, entre otros procesos [34].

### **Uso de lodos para fabricación de materiales cerámicos**

La introducción de lodos en el proceso de valorización de residuos resulta de especial interés porque determinados materiales cerámicos disponen de gran capacidad de inertización de metales pesados. Durante el tratamiento térmico, los compuestos orgánicos del lodo: celulosa, grasas, microorganismos patógenos, etc. se destruyen y en su lugar se forman poros, ya sea abiertos o cerrados, que darán lugar a sus propiedades. Los componentes inorgánicos (arcillas, tierras, metales pesados, etc.) quedan insertados en la matriz vítrea del cuerpo cerámico [35]. De esta forma se aprovecha la fabricación de dichos materiales que pueden ser utilizados como reemplazo, mediante los cuales se pueden obtener beneficios como la disposición ambiental segura para residuos potencialmente peligrosos, reducción de la contaminación hídrica causada por su vertimiento, menores gastos de transporte y fabricación, así como la menor utilización de recursos naturales, la reducción de la vegetación comprometida en la extracción de arcilla (principal componente del ladrillo), aumentando la vida útil de las canteras y llegando a reducir los costos de recomposición de áreas con vegetación nativa [36].

### **Cerámicos**

El término cerámico proviene del griego '*keramicos*', que significa "hecho de arcilla" la cual está compuesta por el sufijo *tikos* "relativo a" sobre la palabra *keramos* la cual se asocia con una raíz indoeuropea '*ker-4*' que significa fuego, calor, quemar [37] lo cual

indica que las propiedades deseables de estos materiales normalmente se logran a través de un proceso de tratamiento térmico a altas temperaturas [38].

La definición más ampliamente aceptada de una cerámica es dada por Kingery et al. [39]: "Una cerámica es un sólido inorgánico no metálico". Por lo tanto, todos los semiconductores inorgánicos son cerámicos. Por definición, un material deja de ser un cerámico cuando se funde. Los materiales cerámicos pueden definirse como materiales cristalinos inorgánicos [40] no metálicos que generalmente están constituidos por elementos metálicos y no metálicos (óxidos, nitruros y carburos) unidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes.

Existen muchas clasificaciones de los materiales cerámicos, una de las más generalizadas es en la cual pueden clasificarse como cerámicos tradicionales y avanzados (figura 3). Si bien las propiedades de los materiales cerámicos varían, la mayoría de los materiales cerámicos, desde el punto de vista mecánico, son duros y quebradizos [38] con poca tenacidad y ductilidad, pero con buenas propiedades de aislamiento eléctrico y térmico. Además, los materiales cerámicos suelen tener altas temperaturas de fusión y alta estabilidad química.

Las cerámicas generalmente tienen propiedades específicas asociadas con ellas como fragilidad, en donde la mayoría son frágiles a temperatura ambiente pero no necesariamente a temperaturas elevadas, baja conducción eléctrica y térmica, insensibilidad química, refiriéndose a que un gran número de cerámicas son estables en ambientes químicos y térmicos adversos, entre otras aunque siempre es posible encontrar al menos una cerámica que muestre un comportamiento atípico [41].

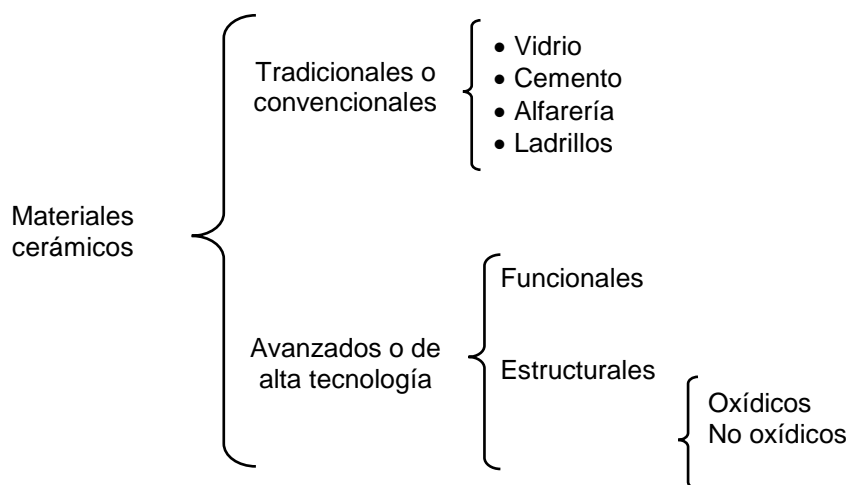


Figura 3. Clasificación de los materiales cerámicos.

Hasta los últimos 60 años, los materiales más importantes de esta clase se denominaban "cerámicos tradicionales", para las cuales la materia prima principal es la arcilla. Últimamente, se ha logrado un progreso significativo en la comprensión del carácter fundamental de estos materiales y de los fenómenos que ocurren en ellos que son responsables de sus propiedades únicas. En consecuencia, una nueva generación de estos materiales ha evolucionado, y la termocerámica ha adquirido un significado mucho más amplio, estos nuevos materiales se les denominan "cerámicos avanzados", estos son materiales preparados por medio de la refinación de cerámicas de estado natural y otros procesos especiales [40], las cuales se establecen dentro de las tecnologías avanzadas. En particular, se han explotado propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas y combinaciones de propiedades exclusivas de la cerámica en una serie de nuevos productos [38].

### Silicatos

Son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre, consecuentemente, la mayor parte de los suelos, rocas, arcillas y arena están bajo la clasificación de silicatos [38]. Químicamente, el material de silicato más simple es el dióxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ) [40] y es posiblemente el material de más uso; es el ingrediente de los vidrios y de muchos otros materiales vidrios-cerámicos [38]. La unidad básica de los silicatos consiste en que cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, que están situados en las esquinas del tetraedro; el átomo de silicio se ubica en el centro (figura 4).

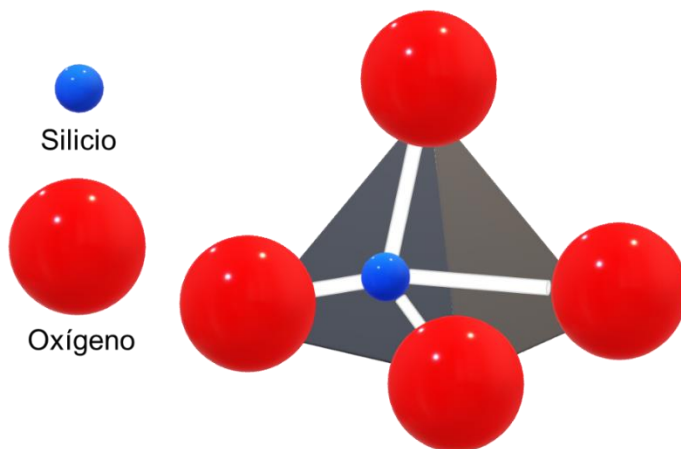


Figura 4. Tetraedro silicio-oxígeno ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ).

## Arcillas

Las arcillas son el producto de la disgregación parcial o total de rocas ígneas por acción del agua o agentes atmosféricos, como el dióxido de carbono, la temperatura y la presión durante largos periodos de tiempo (miles de años). Por esta razón el término “arcilla” no corresponde a una composición química o mineralógica definida. Las arcillas son mezclas de diversas especies minerales y su composición depende de la roca matriz y el proceso de meteorización [42]. Es una de las materias primas más utilizadas además de ser un material económico ya que se encuentra en gran abundancia en la naturaleza [38]. Los productos de arcilla forman un grupo de cerámicas tradicionales utilizadas para fabricar utensilios de uso común. La arcilla, igual que la caolinita, y el agua sirven como aglutinante inicial para los polvos cerámicos, que comúnmente son de sílice [40]. Las arcillas con aluminosilicatos están compuestas por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y contiene agua unida químicamente. Este material tiene una amplia gama de características físicas, composiciones químicas y estructuras; las impurezas comunes incluyen compuestos (generalmente óxidos) de bario, calcio, sodio, potasio y hierro, y algunos también algo de materia orgánica. Las estructuras de cristal para los minerales de arcilla son relativamente complicadas; sin embargo, una de las características predominantes es una estructura en capas. Los minerales de arcilla más comunes que son de interés tienen lo que se llama la estructura de caolinita (figura 5).

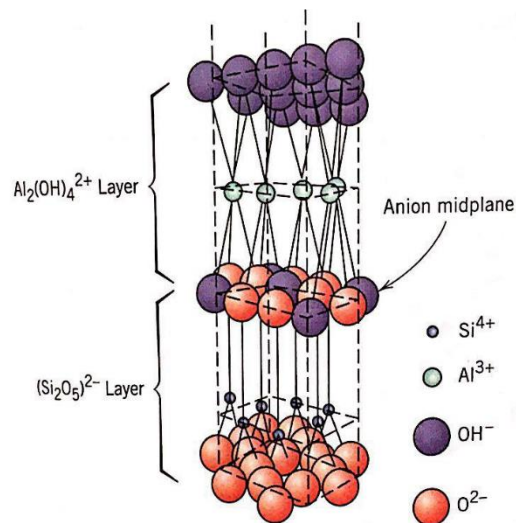


Figura 5. Estructura de la arcilla de caolinita [38].

## **Sólidos celulares**

Los materiales porosos son una clase de materiales funcionales-estructurales con el índice óptimo de propiedades físicas y mecánicas gracias a su estructura porosa [43] los cuales se consideran una de las clases más prometedoras de materiales para aplicaciones industriales en una amplia variedad de sectores (por ejemplo, biomédico, transporte, construcción) [44]. Se pueden definir como un material que está compuesto por un conjunto o un ensamble de pequeños compartimientos con bordes o caras sólidas interconectadas [45]. Un análisis detallado de los materiales encontrados en la naturaleza revela que la mayoría de ellos tienen una estructura celular y, por lo tanto, contienen una cantidad significativa de porosidad, que desempeña un papel clave en la optimización de sus propiedades para su función específica [13]. Gracias a su diseño celular, los materiales naturales como la madera, el corcho, los huesos y los panales cumplen con las demandas estructurales y funcionales. Durante mucho tiempo, el desarrollo de materiales celulares artificiales se ha dirigido a utilizar las excelentes propiedades de los materiales biológicos en aplicaciones técnicas [46]. En la actualidad el hombre ha fabricado sus propios sólidos celulares con materiales orgánicos, cerámicos y metales.

### **Estructuras de los sólidos celulares**

Existen diferentes clasificaciones para los materiales sólidos porosos, la más general es donde se dividen en la categoría de materiales celulares naturales y artificiales [45]. Inspirado por estos materiales naturales, el hombre comenzó a desarrollar alternativas donde surge otra clasificación de estos materiales los cuales comenzaron a ser agrupados en tres categorías basadas en el material base, hechas de polímeros [47], metales [48] y cerámicas [49, 13]. Los materiales celulares también se pueden clasificar por el tipo de celda, el tamaño de celda, la variabilidad en el tamaño de la celda (como estocástico y periódico) y el grado de porosidad [45]; baja, media y alta basándose en el número de poros presentes en el material [43].

De acuerdo con el tipo de celda (figura 6), aparecen dos grupos; estructuras de celda abierta y de celda cerrada [49]. Los materiales de celdas abiertas consisten en una red interconectada de varillas donde el material se encuentra en el borde de las celdas. Las estructuras de celda cerrada están formadas por una red interconectada de placas o cáscaras, aislando cada celda de las adyacentes [50].



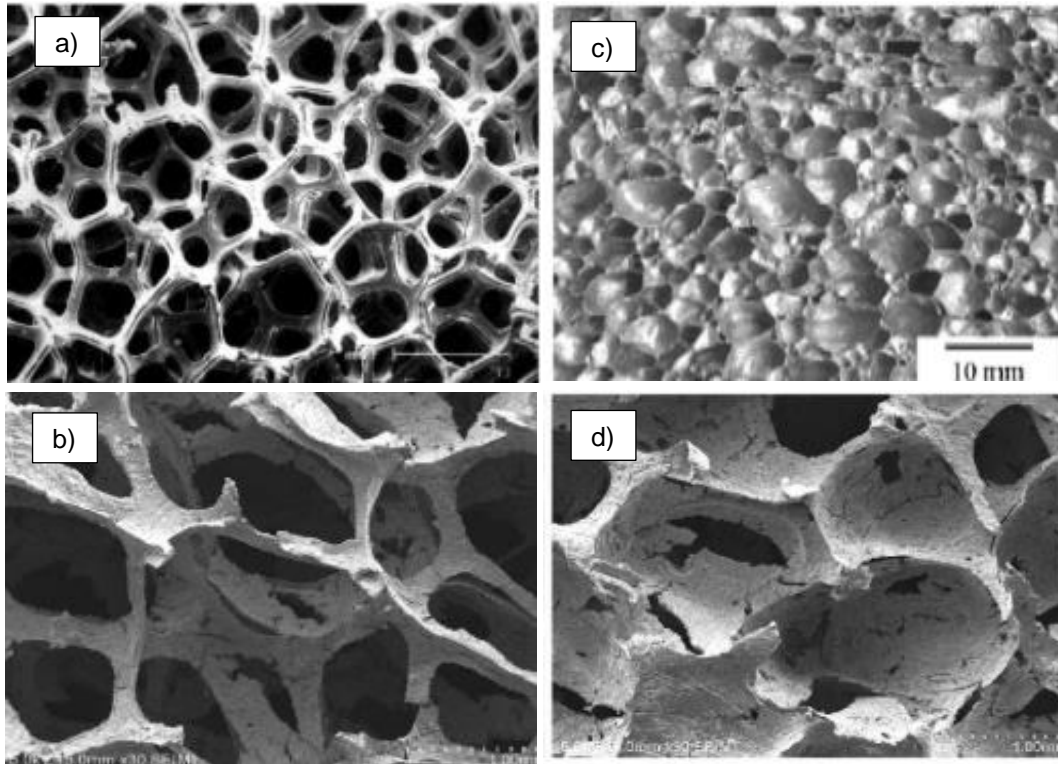


Figura 6. Ejemplos de sólidos celulares [43]. a) Sólido tridimensional con celdas abiertas: espuma de níquel b) Sólido tridimensional con celdas abiertas: espuma de hierro c) Material de celdas cerradas de espuma de aluminio d) Material de celdas abiertas de espuma de hierro.

### Propiedades de los sólidos celulares

Existen muchas variedades de materiales porosos, pero todos los tipos tienen algunas características comunes como baja densidad relativa, alta resistencia específica, baja conductividad térmica, buena absorción de energía en comparación de la versión densa de los mismos materiales [43], incremento del área superficial y el incremento en la permeabilidad del material entre otros [13].

Los sólidos celulares –cerámicos, poliméricos, metálicos– tienen propiedades que dependen tanto de la topología como del material base. De las tres clases, las espumas poliméricas son las más investigadas, y es de estos estudios que se deriva gran parte de la comprensión actual. Los recientes avances en las técnicas de espumado de metales han llevado a su intenso estudio, extendiendo la comprensión de estos. Las espumas cerámicas son las menos caracterizadas [13]. La tabla 3 muestra las características de cada material a partir de la clasificación del material base utilizado.

<b>Material</b>	<b>Características</b>
<b>Metales</b>	Baja densidad, gran superficie específica, buena absorción de energía y buena fuerza específica y rigidez [6].
<b>Cerámicos</b>	Buena estabilidad química, gran resistencia y rigidez específica y buena estabilidad térmica [6] alta área superficial, baja densidad, alta permeabilidad [13]
<b>Polímeros</b>	Baja densidad, baja conductividad térmica, buen efecto de barrera térmica, absorción de energía de impacto efectiva, excelente aislamiento acústico y gran resistencia específica [6]

*Tabla 3. Características de los sólidos celulares clasificados según su material base.*

### **Aplicaciones de los sólidos celulares**

Los sólidos celulares y los materiales porosos se han convertido en los materiales multifuncionales más ligeros y prometedores, que se utilizan en una amplia gama de aplicaciones como productos comerciales, biomédicos, industriales y militares y presentan una serie de aplicaciones como aislamiento acústico, absorción de calor [51], reducción de peso inmediata y significativa y al ahorro de material, combinado con otros beneficios, a saber, un excelente rendimiento en amortiguación de vibraciones, absorción de energía, buena capacidad de filtración, propiedades catalíticas y aislamiento térmico [49].

En este caso las aplicaciones se dividen según la estructura y el material base. La tabla 4 muestra las aplicaciones de acuerdo con su estructura; de celdas abiertas o cerradas. En la tabla 5 se describen las aplicaciones de los sólidos celulares de acuerdo con su material base (metal, cerámica y polímero).

<b>Estructura</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>De celdas abiertas</b>	Filtros, dispositivos de control de flujo de gas, electrodos, baterías, catalizadores, intercambiadores de calor, implantes biomédicos y rodamientos.
<b>De celdas cerradas</b>	Especialmente los sólidos celulares basados en metales y polímeros proporcionan excelente eficiencia estructural y excelente capacidad para absorber energía bajo impacto y sonido por lo cual se puede utilizar en casas, automóviles, trenes, entre otros.

*Tabla 4. Aplicaciones de materiales sólidos celulares de acuerdo con el tipo de estructura.*

<b>Material</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Metales</b>	Filtros, mezcladores/filtradores de fluidos, intercambiadores de calor, absorbentes de sonido, materiales de protección electromagnética, electrodos porosos, catalizadores y sus portadores, materiales compuestos y materiales estructurales en la industria aeroespacial, entre otros [43].
<b>Cerámicos</b>	Filtros, materiales de absorción acústica, componentes sensibles, [43], soportes catalíticos, revestimientos refractarios, sistemas de protección térmica, intercambiadores de calor, implantes porosos en el área de biomateriales [13].
<b>Polímeros</b>	Materiales aislantes, cojines de sofá, colchones y materiales de energía reducida, materiales estructurales, materiales de absorción de energía, materiales de choque mecánico, e incluso utilizados para encapsular el arsenal de armas nucleares [52].

*Tabla 5. Aplicaciones de materiales sólidos celulares de acuerdo con el material base.*

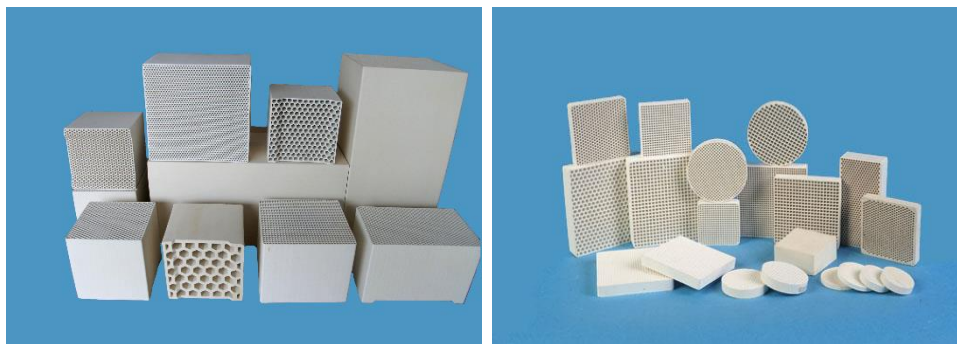
Estos materiales se pueden adaptar fácilmente para obtener las propiedades deseadas para una aplicación dada [44] por lo cual la selección del tipo de materiales celulares depende de las condiciones de servicio (ambientales) y de las propiedades requeridas para una aplicación determinada [49]. Se obtienen controlando la disposición de la estructura celular (por ejemplo, células abiertas, células cerradas, formas de poros, diámetros de poro), el material sólido base (metal, cerámica y polímero) [44], el tamaño y forma de la topología [46].

### **Cerámicos celulares**

La cerámica porosa, también conocida como cerámica celular, comenzó a desarrollarse en la década de 1979. Se componen de un tipo de material poroso resistente al calor con muchos poros gaseosos. Su tamaño de poro varía principalmente entre los niveles angstrom y milímetros, la porosidad generalmente se extiende del 20 % al 95 %, y la temperatura de servicio varía de la temperatura ambiente a 1600 °C [43]. El tamaño celular, la morfología y el grado de interconexión también son factores importantes que influyen en las posibles aplicaciones de estos materiales [13].

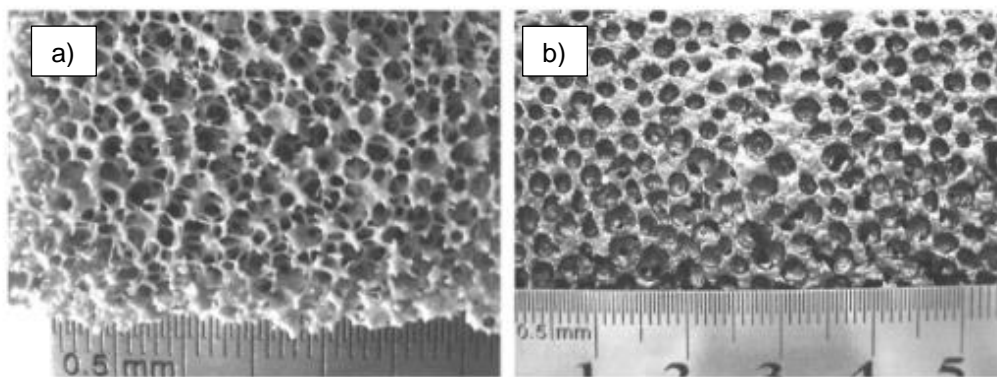
#### **Estructura de materiales cerámicos celulares**

En general, la cerámica porosa se puede dividir en dos clases principales: cerámica de panal (honeycomb) y espuma de cerámica. El primero tiene poros en columna poligonales que forman una matriz bidimensional (véase figura 7), y el segundo tiene poros huecos de poliedro que forman una matriz tridimensional [43].



*Figura 7. Productos de cerámica de panal de matriz bidimensional [53].*

A su vez la espuma cerámica se divide en dos tipos: la espuma de cerámica reticulada de celda abierta y la espuma de cerámica tipo burbuja de celda cerrada (figura 8). Cuando la especie sólida que constituye el cuerpo espumado se compone solo de puntales de poro, los poros conectivos generarán estructuras reticuladas, dando como resultado espumas cerámicas de células abiertas. Cuando los poros están separados por paredes celulares sólidas, se logrará la espuma cerámica de células cerradas. Tales diferencias se pueden ver claramente al comparar la penetrabilidad del fluido de estos dos tipos de cuerpos espumados. La distinción entre los dos tipos depende de si el poro está envuelto por paredes celulares sólidas o no. Además, hay espumas cerámicas de celdas medias abiertas [43].



*Figura 8. Espumas: a) una espuma cerámica reticulada de celda abierta, b) una espuma cerámica de burbuja cerrada.*

### **Propiedades de materiales cerámicos celulares**

La cerámica porosa tiene varias características comunes:

1. Buena estabilidad química. Elegir las especies y técnicas de material apropiadas puede hacer que los productos porosos sean adecuados para diversas condiciones corrosivas en las que se espera que funcionen.
2. Gran resistencia específica y rigidez. La forma y el tamaño de los poros en la cerámica porosa no cambiarán bajo la presión del gas, la presión del líquido y otras cargas de tensión.
3. Buena estabilidad térmica. Los productos porosos hechos de cerámica resistente al calor pueden filtrar acero fundido o gas de combustión a alta temperatura.

## **Aplicaciones de materiales cerámicos celulares**

Estas excelentes características prometen un gran futuro para la cerámica porosa que se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, y hacen que dichos materiales sean adaptables en muchas áreas, incluida la ingeniería química, la protección del medio ambiente, la fuente de energía, la metalurgia y la industria electrónica. Los casos específicos para los que las cerámicas porosas son adecuadas dependen tanto de la composición como de la estructura de los productos [43]. Las cerámicas celulares con células cerradas son adecuadas para el aislamiento térmico, mientras que las células abiertas son necesarias para la filtración y para muchas aplicaciones que requieren permeabilidad a los fluidos. Esta variedad de propiedades depende en gran medida de los métodos de procesamiento y las condiciones correspondientes [54]. Debido a sus prometedoras características se ha utilizado como filtros, soporte de catalizador, membranas y andamios para el crecimiento celular [13] lo cual representan una alternativa potencial para su uso como sustrato en la generación de fotocatalizadores.

### **Fotocatálisis**

Cuando se habla de fotocatalisis, se hace referencia a una reacción que combina la fotoquímica con la catálisis. Es decir, ambos elementos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Ésta representa una tecnología prometedora para el desarrollo de energías renovables y tecnologías ambientales, como la purificación fotocatalítica de aire / agua [55, 56], la generación de hidrógeno a partir de la división del agua [57] y las celdas solares de alta eficiencia, [58] entre otros.

La fotocatalisis puede definirse como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador por fotosensibilización [59], esto significa que una entidad molecular se altera fotoquímicamente como resultado de la absorción de radiación por otra entidad molecular. En la fotocatalisis heterogénea, la fase de catalizadores difiere de la fase de reactivos. Por lo tanto, este proceso se basa en la eficiencia del fotocatalizador de adsorber simultáneamente reactivos y fotones [60]. En los últimos años, las aplicaciones para la limpieza ambiental han sido una de las áreas más activas en la fotocatalisis heterogénea. Esto ha inspirado en la posible aplicación de fotocatalizadores para la destrucción total de compuestos orgánicos en aire contaminado y aguas residuales [61].

Un evento fotocatalítico se inicia cuando la energía proporcionada por un fotón (fuente de luz) coincide o supera el band gap del material semiconductor permitiendo ser activado (que un electrón ( $e^-$ ) supere la barrera de energía y pase de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia; proceso conocido como fotoexcitación) [62]. Esto conduce a la generación de portadores de carga, es decir, electrones móviles ( $e^-$ ) en la banda de conducción del fotocatalizador y portadores positivos, huecos ( $h^+$ ), en la banda de valencia. Posteriormente, estos portadores migrarán a través de la partícula e iniciarán una reacción fotocatalítica (figura 9). Sin embargo, si el par electrón/hueco se encuentran, ya sea en la matriz del material o en la superficie, se recombinarán y no se inducirá ninguna reacción catalítica. Cada mecanismo que previene la recombinación mejorará la eficiencia fotocatalítica del material [61].

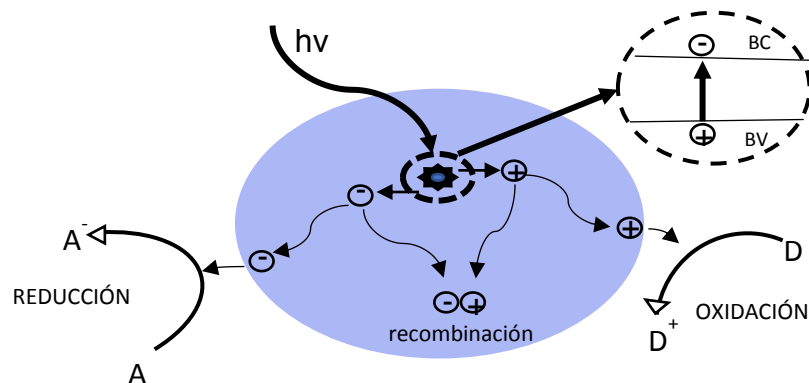


Figura 9. Representación esquemática de la foto-excitación en un semiconductor seguido de las vías positivas de des-excitación [63].

## Fotocatalizadores

La combinación única de estructuras electrónicas, propiedades de absorción de luz y características de transporte de carga de los semiconductores, los convierte en fotocatalizadores ideales [64], un fotocatalizador ideal debe de cumplir con ciertas características como ser estable, barato, no tóxico y, por supuesto, fotoactivo en un intervalo amplio [63]. A pesar de que varios semiconductores ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  $WO_3$ , entre otros) han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [65, 66], el material fotoactivo más utilizado ha sido el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), es el material semiconductor que ha recibido mayor interés en la investigación y desarrollo para su aplicación en fotocatalisis heterogénea debido a sus extraordinarias propiedades [63, 67].

## Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

La popularidad del dióxido de titanio en la reacción catalítica surge de sus múltiples ventajas relacionadas con el costo, la abundante presencia en la naturaleza y su resistencia a la corrosión inducida por la luz. Además, se ha demostrado que es uno de los semiconductores activos más altos en la región UV, que produce huecos y electrones altamente reactivos, con una buena resistencia a los ciclos repetidos. Dichas características también se mejoran por una alta estabilidad térmica y química junto con una compatibilidad biológica y fuertes propiedades mecánicas que hicieron de este material, probablemente, el catalizador más utilizado y estudiado [68].

La anatasa (tetragonal), la brookita (ortorrómbica), el rutilo (tetragonal) (figura 10) y el TiO<sub>2</sub> monoclinico (B) son las cuatro fases cristalográficas de TiO<sub>2</sub> que se encuentran en la naturaleza, de los cuales la anatasa es la fase más fotoactiva y el rutilo la fase termodinámicamente más estable [69, 70]. Tanto la red de anatasa como la de cristal de rutilo están compuestas por cadenas de octaedros de TiO<sub>6</sub>, pero con diferente conectividad. En la red anatasa, los octaedros comparten cuatro bordes, mientras que en el rutilo solo dos bordes conectan los octaedros con sus vecinos más cercanos (figura 10) [64]. La anatasa se reporta como la fase activa más fotocatalítica, mientras que el rutilo es menos activa [71].

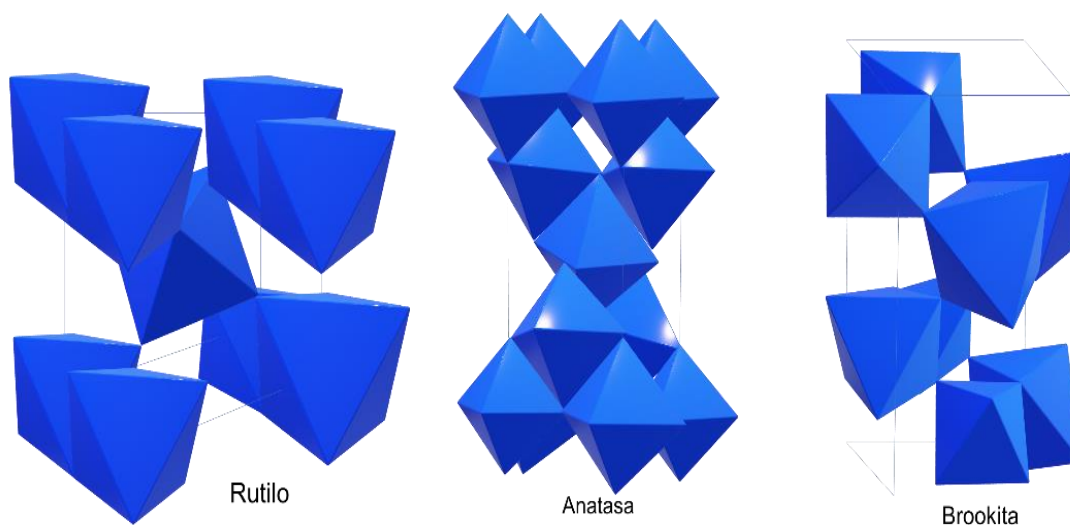


Figura 10. Estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>.



Como cualquier semiconductor, el  $\text{TiO}_2$  se caracteriza por tener un band gap o intervalo de banda ( $E_g$ ) de aproximadamente 3.2 eV en el caso de anatasa [72] y 3.0 eV para rutilo. Por lo tanto, la energía de la banda prohibida para iniciar la excitación electrónica corresponde al rango UV, es decir, con una longitud de onda de 389 nm para anatasa y 413 nm para rutilo [57, 73]. El rutilo es termodinámicamente más estable, mientras que la anatasa, la brookita y el  $\text{TiO}_2$  (B) son metaestables. Por calcinación a temperaturas superiores a 600 ° C, los últimos estados se transforman en rutilo [74].

La fase anatasa tiene algunos inconvenientes importantes, como una alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados y una de las mayores limitaciones es la inactividad en la región visible de la luz debido al gran ancho de banda. Solo se absorbe la luz UV que cubre aproximadamente el 4% de la luz solar que llega a la superficie de la tierra (figura 11). Por lo tanto, para aplicaciones prácticas, se necesita una respuesta óptica más amplia en donde sería de gran interés extender la actividad fotocatalítica hacia la región de luz visible (400–700 nm) que contribuye a un 40% adicional aproximado del espectro [57, 63]. Para satisfacer estas necesidades, la investigación se ha centrado en modificaciones de semiconductores [63].

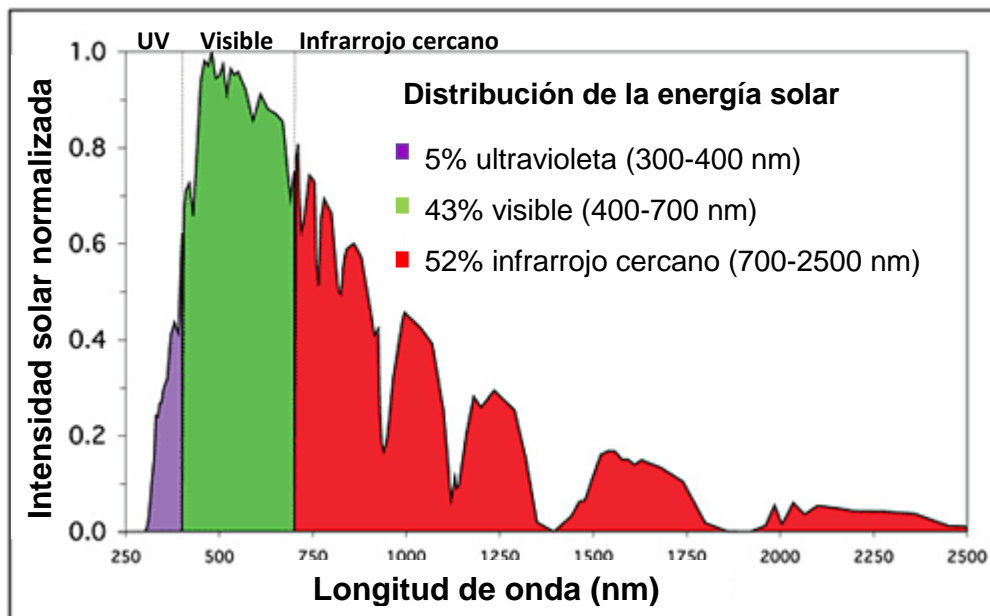


Figura 11. El espectro solar en la superficie de la tierra.

## Uso de TiO<sub>2</sub> en el tratamiento de contaminantes atmosféricos

Las clases más importantes de contaminantes orgánicos gaseosos para interiores y exteriores susceptibles de procesos de oxidación avanzada por fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> son los óxidos nítricos (NO<sub>x</sub>), los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y las dioxinas [64]. La tabla 6 muestra algunas referencias en las cuales se utilizó TiO<sub>2</sub> para el tratamiento de distintos contaminantes atmosféricos, pero resulta en muchos estilos diferentes de informes, lo que hace que sea muy difícil comparar resultados.

Contaminante	Compuesto	Catalizador	Eficiencia	Referencia
NO <sub>x</sub>	NO	P25	70% conversión	[75]
	NO/NO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /Pt	93.7 % μmol/g	[76]
SO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> sobre asfalto	23% conversión	[77]
		TiO <sub>2</sub> sintetizado	98% conversión	[78]
COVs	Etileno	Aerolyst 7710	100% conversión	[79]
	Propeno	P25	100% conversión	[80]
Dioxinas	1,2-Diclorobenceno	P25	~100% de eficiencia de eliminación	[81]

Tabla 6. Ejemplos seleccionados de contaminantes degradados por POA en fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en ambiente gaseoso.

En el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes en fase gaseosa influyen una serie de parámetros que van desde la naturaleza del catalizador, la configuración del fotorreactor, la fuente de luz empleada, hasta los procesos de adsorción del contaminante sobre el catalizador, que estarán afectados por las propiedades de éste y la temperatura a la que se realiza el proceso [82].

### Tratamiento fotocatalítico de NO<sub>x</sub> empleando materiales funcionalizados

Se ha comprobado que buenas propiedades morfológicas pueden dominar la eficiencia fotocatalítica y, por lo tanto, es la principal fuerza impulsora de los POA en fase gaseosa. Por otro lado, el fotocatalizador ideal que sea utilizado en fase gaseosa no solo debe poseer una gran área superficial específica y capacidad de adsorción, sino también una alta eficiencia de utilización de fotones. En este punto, es evidente que tanto el diseño

morfológico (en primer grado) como las modificaciones electrónicas (en un segundo grado) pueden aumentar sustancialmente el rendimiento fotocatalítico general en fase gaseosa [64].

Nakata y Fujishima han propuesto una clasificación de los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> en cuatro categorías, en función de su dimensionalidad (figura 12). El objetivo principal es proporcionar una visión general de las arquitecturas de catalizador de TiO<sub>2</sub> disponibles [83], pero en este caso solo nos enfocaremos en las estructuras porosas debido al enfoque del proyecto.

Los soportes porosos a menudo se emplean para evitar la aglomeración de nanopartículas incorporándolos a sustratos como las zeolitas y la sílice mesoporosa (ordenada) [84, 85]. Las zeolitas son materiales micro y mesoporosos con tamaños de poro uniformes y muy buenas propiedades de adsorción, lo que los convierte en soportes interesantes para la remediación ambiental cuando se combinan con TiO<sub>2</sub> [86, 87].

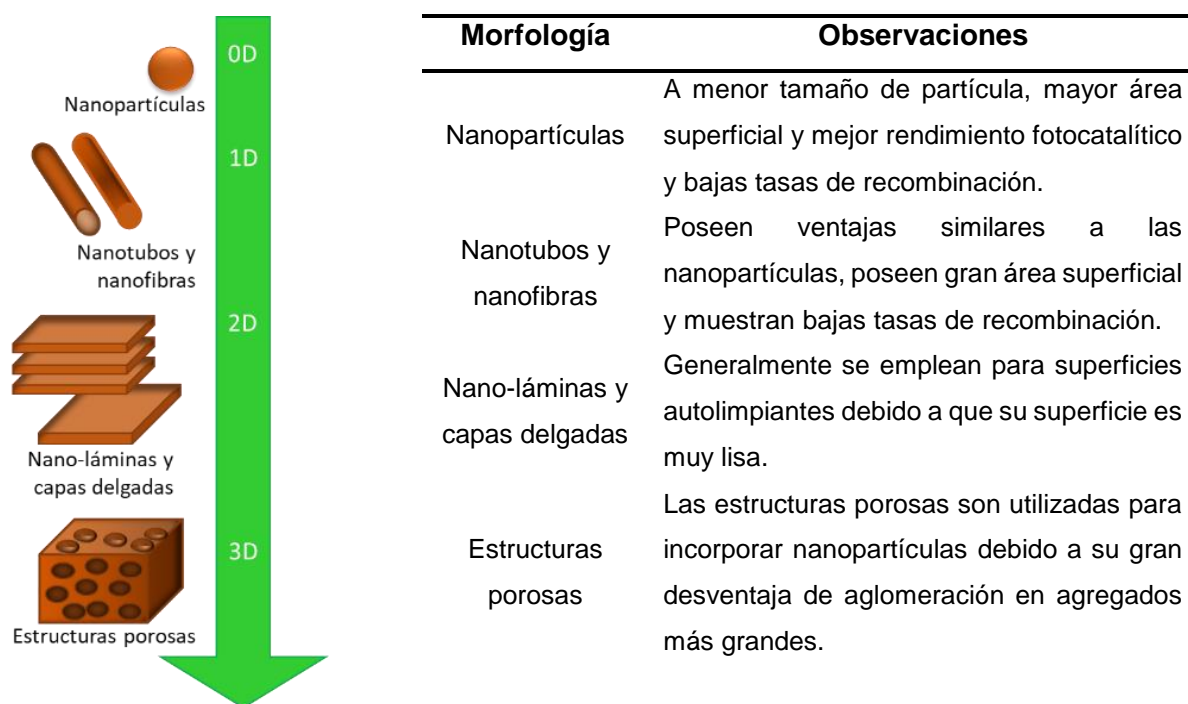


Figura 12. Clasificación morfológica de materiales fotocatalíticos en función de su dimensionalidad [63, 83].

Además de acomodar o prevenir la aglomeración de nanopartículas, algunos soportes pueden desempeñar un papel activo en la reacción catalítica. Los soportes especialmente carbonosos a menudo desempeñan dicha función [88]. Por ejemplo, el

TiO<sub>2</sub> puede depositarse sobre carbón activado, el cual se sabe que es un excelente adsorbente. La combinación con TiO<sub>2</sub> ofrece la característica de que los contaminantes pueden ser "atrapados" de manera eficiente del entorno y la reacción se ve menos afectada por los niveles excesivos de humedad [89, 90]. La combinación de TiO<sub>2</sub> con grafeno (y fullerenos) también se encuentra con frecuencia. El efecto beneficioso se basa nuevamente en la conductividad eficiente de los electrones fotogenerados para reducir la recombinación de carga [91].

Esto demuestra que los aspectos de diseño influyen simultáneamente en las propiedades electrónicas del material [91], por lo cual en este trabajo de investigación se propuso el uso de un material cerámico formado a partir de fuentes no convencionales funcionalizado con TiO<sub>2</sub> para ser empleado para la degradación fotocatalítica de contaminantes atmosféricos.

# **Capítulo III.**

# **DESARROLLO**

# **EXPERIMENTAL**

## Metodología general.

Para el desarrollo del proyecto se planteó la división de este para llevarlo a cabo en 4 etapas. La figura 13 muestra la estrategia de una forma muy general considerando los objetivos y el alcance del proyecto. Se comenzó por la síntesis del material a partir de fuentes no convencionales hasta llegar a las pruebas fotocatalíticas del material sintetizado y modificado con  $\text{TiO}_2$ . A continuación, se explica la manera en la que se realizó cada etapa del proyecto junto con los experimentos realizados respecto a la caracterización de la materia prima, del material sintetizado y del material modificado se pueden encontrar en el capítulo IV que abarca la caracterización y discusión de resultados de este trabajo.

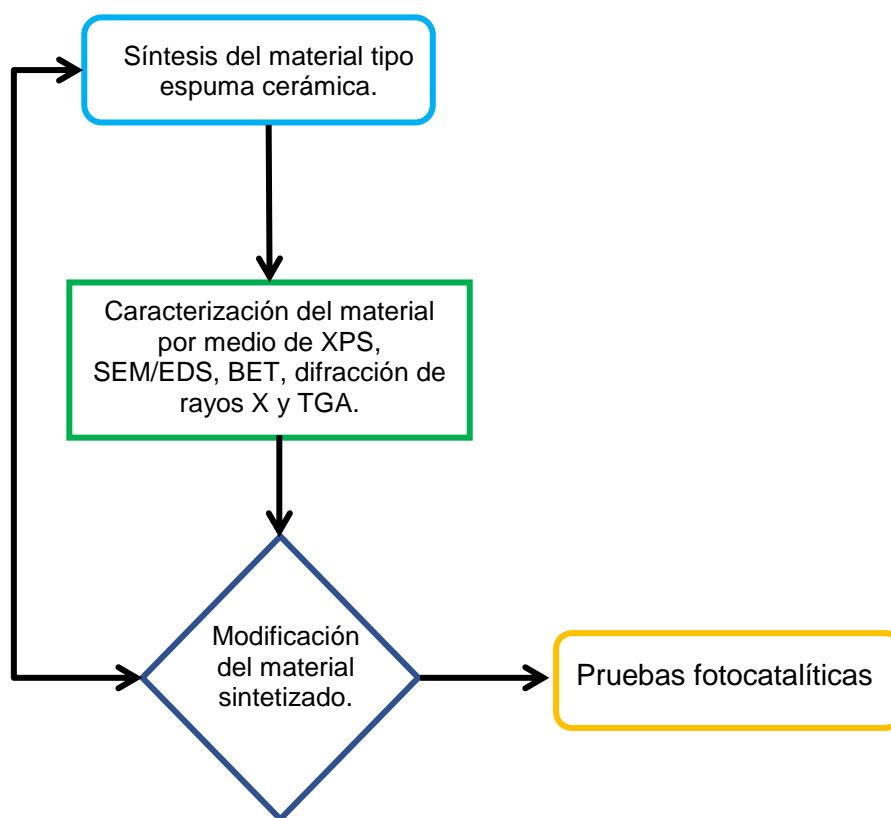





Figura 13. Metodología general.

## Síntesis del material tipo espuma cerámica

La primera etapa del proyecto comprendió la síntesis del material cerámico celular utilizando fuentes no convencionales, descritas en la tabla 7: lodo, arcilla y vidrio. Esta etapa consiste en una serie de 8 pasos en la cual la figura 14 representa de una manera general y gráfica el proceso de la obtención de material cerámico celular conocido como “corazón negro”. A continuación, se describe en forma de lista uno a uno los 8 pasos del proceso de síntesis del material.

<b>Imagen</b>	<b>Material</b>	<b>Origen</b>
	<b>Lodos</b>	Planta potabilizadora de agua Cadereyta, Qro.
	<b>Arcilla</b>	Fábrica de tabiques Tequisquiapan, Qro.
	<b>Vidrio</b>	Residuos de laboratorio CIDETEQ, Qro.

*Tabla 7. Materiales utilizados para la síntesis del cerámico celular.*

1. Recolección de la materia prima.
2. Triturado de la materia prima: se realizó con distintas herramientas como prensa hidráulica, martillo y mortero.
3. Tamizado: se realizó con un tamaño máximo de partícula de 250  $\mu\text{m}$  correspondiente al tamiz de malla número 60.
4. Mezcla: se realizó la mezcla de la arcilla y los lodos en una proporción 70-30, respectivamente, mezclándolo con agua desionizada obteniendo como resultado una mezcla homogénea con una consistencia plástica.

5. Rellenado del molde: se introdujeron en los moldes o probetas la mezcla de lodo/arcilla y lodo/vidrio presionando y asegurando que no quedaran huecos dentro del molde y propiciando que la mezcla quedara lo más compacta posible.
6. Secado: se dividió en dos etapas
  - a. Temperatura ambiente: se dejó secar la mezcla dentro del molde de 15 a 20 horas.
  - b. Horno de secado: se introdujo el molde al horno de secado durante 24 horas a 100 °C.
7. Tratamiento térmico: las probetas se introdujeron a una mufla de alta temperatura a diferentes temperaturas, las cuales están descritas con más detalle en la Tabla 2.
8. Desmolde del material: llegado a este paso se obtiene el cerámico celular conocido como corazón negro.

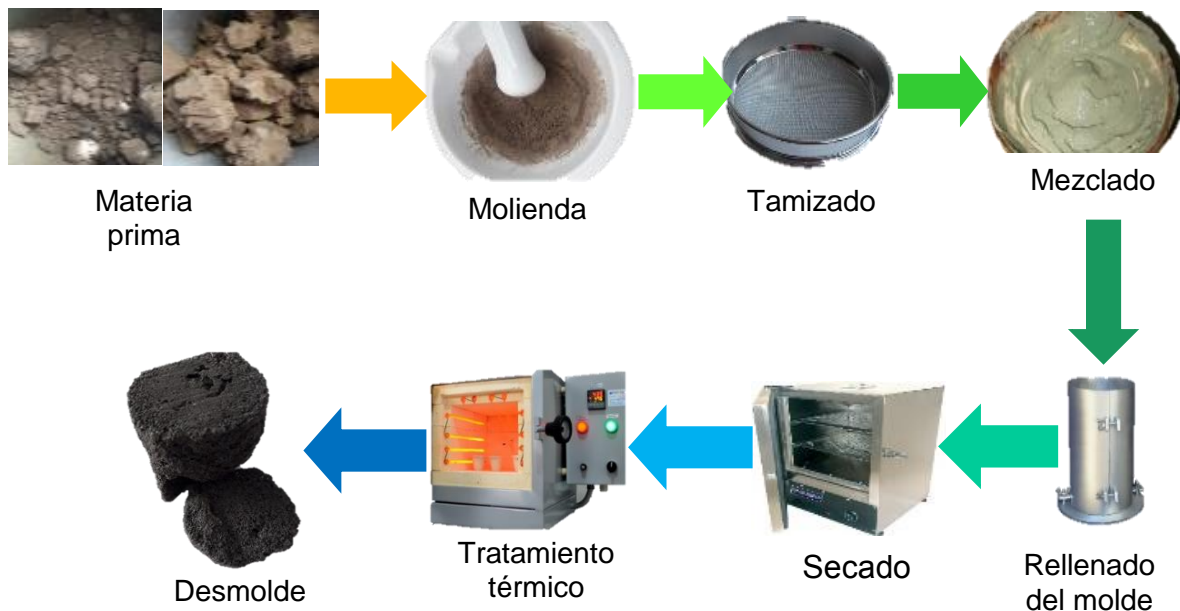


Figura 14. Síntesis del material tipo espuma cerámica – óxidos metálicos (CEROX).



## Experimentación realizada para la síntesis del corazón negro

Siguiendo los pasos descritos por Zamora et. al., [92] se realizó los siguientes experimentos (tabla 8 y 9). La proporción de arcilla y lodo, descritas en la tabla 8, fue en una relación de 70/30 respectivamente mientras que los experimentos realizados con arcilla y vidrio fueron del 50% cada una (tabla 9).

<b>Arcilla/lodo</b>					
<b>Experimento</b>	<b>Lodo (g)</b>	<b>Arcilla (g)</b>	<b>Agua (ml)</b>	<b>°C</b>	<b>Tiempo (min)</b>
1	6.906	16.103	9	1050	138
2	6.001	16.005	8	1050	138
3	6.005	16.004	8	1000	131
4	6.009	16.005	8	1025	135
5	6.063	16.014	10.5	1025	135
6	6.006	16.005	9	1050	138
7	6.006	16.003	10	1075	142
8	6.001	16.005	9	1100	146
9	6.004	16.003	9	1250	167
10	6.002	16.002	9.5	1250	167
11	6.03	16.02	9	1250	167
12	6.04	16.05	9	1250	167

Tabla 8. Síntesis de la espuma cerámica a partir de residuos de arcilla y lodo.

<b>Arcilla/vidrio</b>				
<b>Experimento</b>	<b>Vidrio (g)</b>	<b>Arcilla (g)</b>	<b>Agua (ml)</b>	<b>°C</b>
1	33.016	33.022	17	1050
2	15.001	15.004	7	1050
3	15.002	15.006	7	1000
4	15.002	15.002	7	1025
5	15.003	15.008	8	1025
6	17.53	17.53	8	1050
7	15.001	15.005	8	1075
8	9.340	9.202	8	1100

Tabla 9. Síntesis de la espuma cerámica a partir de residuos de arcilla y vidrio.

## Modificación del material cerámico

En la tercera etapa se llevó a cabo la modificación del cerámico celular. Se utilizaron dos diferentes precursores; butóxido e isopropóxido de titanio (tabla 10). Estos, son precursores moleculares los cuales permanecen en la superficie formando ligandos orgánicos que no se unen y quedan distribuidos de forma homogénea. La técnica que se utilizó para realizar la modificación fue por medio de impregnación incipiente debido a que es un método fácil, rápido y solo es necesario poco reactivo para llevar a cabo la modificación del material.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Isopropóxido de titanio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	97%	Sigma-Aldrich
Butóxido de titanio	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	97%	Sigma-Aldrich

*Tabla 10. Reactivos para la modificación del cerámico celular.*

Conocido el método de modificación y los precursores a emplear se realizó una búsqueda en la literatura para conocer lo que se encontraba reportado acerca de ambas temáticas. Se investigó con la finalidad de conocer las temperaturas de secado y calcinado que generalmente se utilizan en la síntesis de materiales similares, así como las variantes en los procedimientos de impregnación. En la tabla 11 se presenta la bibliografía consultada donde se muestran los trabajos revisados que ayudaron a la selección de las temperaturas y tiempos de secado y calcinación seleccionados para la impregnación del material sintetizado.

Material	Precusores	Temperaturas		Referencia
		Secado	Calcinación	
Titania impregnada con MCM-41	Butóxido de titanio	n/a	550 °C 4 hrs	[93]
Síntesis de titanio en borosilicatos	Butóxido de titanio	n/a	240 °C 2 hrs	[94]
TiO <sub>2</sub> con Fe, Cu o Cu-Fe	Isopropóxido de titanio	100 °C	450 °C 1 hr	[95]
TiO <sub>2</sub> combinado con hidrotalcita inorgánica (HCC) y orgánica (HSC)	Isopropóxido de titanio	Agitación mecánica 30 minutos	550 °C 3.5 hrs	[96]
Nanotitania soportada en MCM-41	Isopropóxido de titanio	80 °C 12 hrs	500 °C 3 hrs	[97]

*Tabla 11. Bibliografía consultada para la propuesta de método y condiciones de impregnación.*

El proceso de impregnación se realizó en 4 etapas como se observa en la figura 15. Primeramente, se hizo el triturado del corazón negro y se tamizó para homogenizar el tamaño de la muestra. La segunda etapa comprendió el contacto del material de soporte con la disolución impregnante, en este caso el isopropóxido y butóxido de titanio y se decidió realizar en 3 diferentes porcentajes el dopaje del material, a 1, 3 y 5 % en peso con ambos precursores para observar el comportamiento del material al momento de realizar las pruebas fotocatalíticas. La tercera etapa fue la eliminación del exceso de disolución y secado donde la mayor parte del precursor permanece en la superficie del soporte, se llevó a cabo dentro de un horno de secado a la temperatura de 90 °C durante una hora. La etapa de activación por calcinación se realizó a 450 °C durante dos horas seleccionando esta temperatura para fomentar la formación de anatasa en el material.

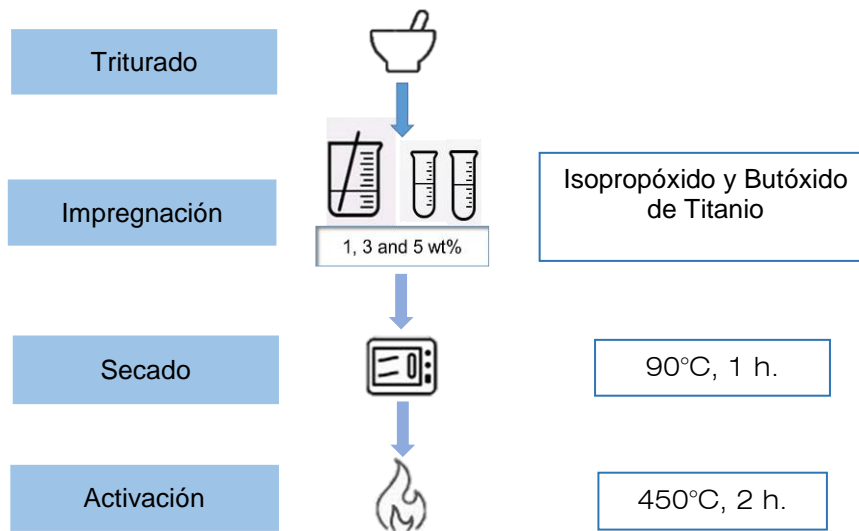


Figura 15. Etapas impregnación incipiente de cerámico celular.

### Experimentación realizada para la modificación del material cerámico

Se obtuvieron dos lotes del corazón negro modificado, cada lote incluye los dos precursores utilizados con los porcentajes de 1, 3 y 5 % en peso. La impregnación se realizó a la temperatura de secado de 100 °C por 1 hora y calcinación a 450 °C durante 2 horas.



Modificación de corazón negro							
Imagen	Lote	Isopropóxido			Butóxido		
		1%	3%	5%	1%	3%	5%
	1	3.0022	3.0052	3.0002	3.0015	3.0003	3.0036
	2	3.0004	3.0004	3.0005	3.0006	3.0006	3.0007

Tabla 12. Etapas Impregnación incipiente de cerámico celular.

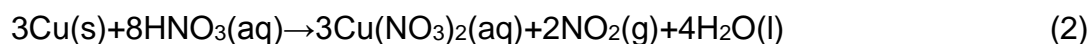
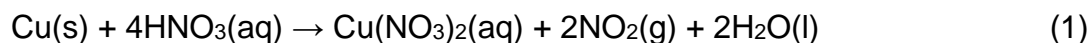
## Pruebas fotocatalíticas

La última etapa del proyecto fue el proceso de ejecución de las pruebas fotocatalíticas. La tabla 13 muestra los reactivos utilizados para poder llevar a cabo las pruebas. La fotoactividad de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la medición de la degradación de NOx. Se utilizaron dos marcas de ácido nítrico, el cobre se obtuvo de alambre forrado de plástico y el nitrógeno se utilizó como gas acarreador.

Reactivo	Formula	Pureza	Marca
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65-70%	Golden Bell reactivos
		65%	JT Baker
Alambre de cobre	Cu	n/a	n/a
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	99.5 - 100%	Praxair

Tabla 13. Reactivos utilizados para las pruebas fotocatalíticas.

Se realizaron distintas pruebas para analizar la formación de NOx mezclando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) con alambre de cobre (Cu) (ecuación 1) para formar dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y para promover la formación de monóxido de nitrógeno (NO) en ausencia de aire (ecuación 2) [98].



## Arreglo experimental

El arreglo experimental donde se realizaron las pruebas fotocatalíticas está constituido de 3 áreas generales como se observa en la figura 16. La primera es dónde se generan los óxidos de nitrógeno y se mezclan con el gas acarreador, en este caso  $N_2$ , para que se genere un flujo constante y el gas contaminante primeramente llegue a la cámara del fotoreactor y después llegue al detector.

El fotoreactor representa la segunda área del arreglo experimental. Sus dimensiones son de 60 cm x 40 cm x 35 cm con un voltaje de trabajo de 120 V. Consta de 2 lámparas monocromáticas de 256 nm (intercambiables) con una configuración compatible para tratamiento de agua y gases. Para la configuración de tratamiento de gases, los tubos transportadores de gas son de vidrio con diámetro interno aproximado de 0.5 cm y juntas de manguera de plástico, los tubos se conectan a un frasco de tres boquillas, donde una se sella completamente y en las dos restantes representan la entrada y salida del gas contaminante.

La tercera área es dónde llega la concentración de los gases que se encuentra conectado al equipo de detección de  $NO_x$  el cual es un analizador de gas de combustión AMPRO 2000. Este equipo también permite medir la velocidad de los gases, la presión diferencial y la temperatura y puede analizar hasta 7 gases ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  y  $H_2S$ ).

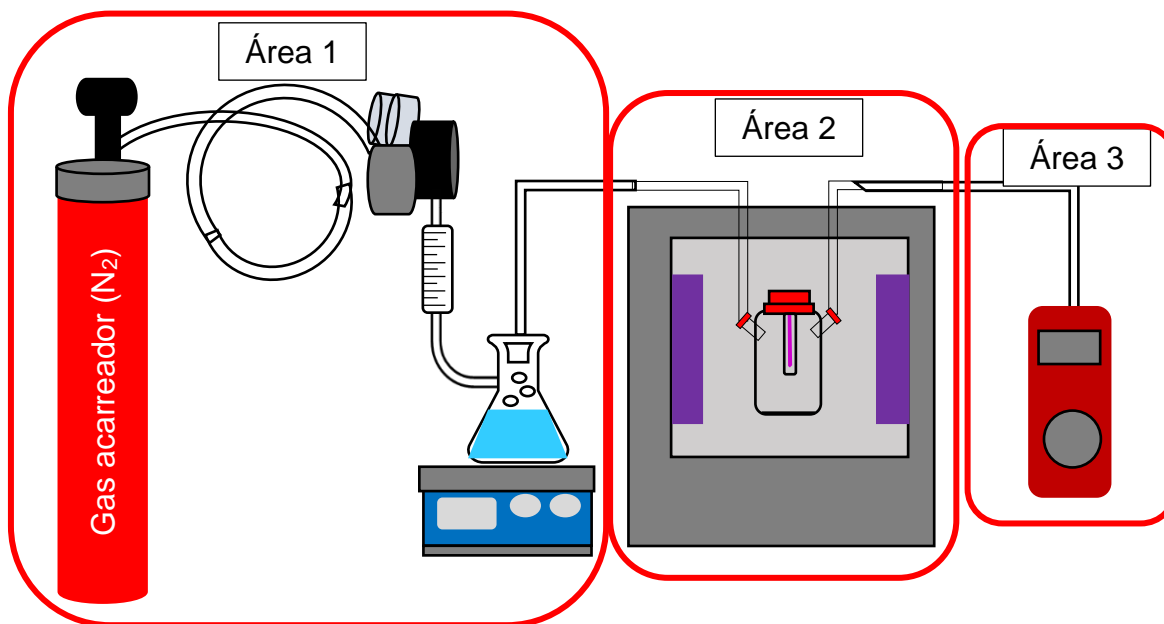


Figura 16. Arreglo experimental para pruebas fotocatalíticas de degradación de  $NO_x$ .

## Experimentación realizada para las pruebas fotocatalíticas

### Curva de calibración

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para obtener curvas de calibración para la generación de NO<sub>x</sub>. En el caso de la figura 17, se llevó a cabo con un flujo acarreador a 0.1 L/min de N<sub>2</sub> con 5 ml de HNO<sub>3</sub> durante 10 minutos. En este caso se varió la cantidad de cobre para observar el comportamiento de la concentración de NO

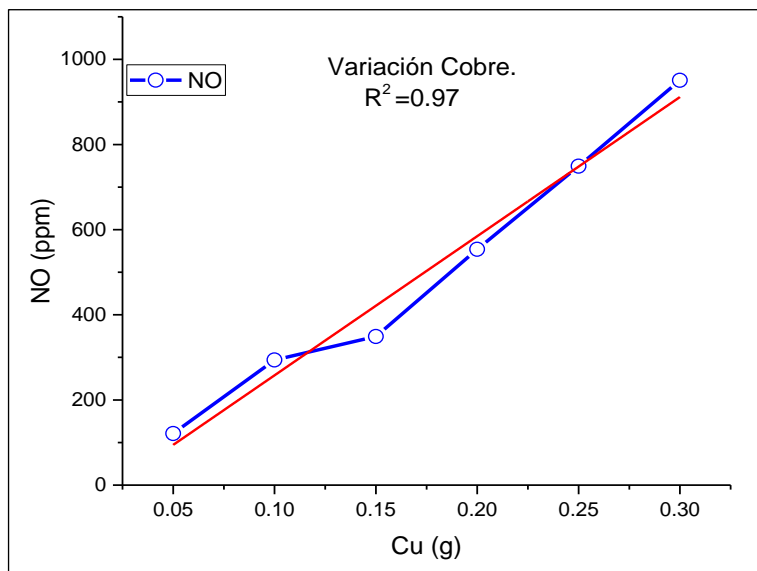


Figura 17. Curva de calibración para generación de NO<sub>x</sub> variando cantidad de Cu en la reacción fijando la cantidad de HNO<sub>3</sub>.

### Pruebas de degradación

Para la ejecución de las pruebas de degradación se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 16. El material sintetizado se introdujo en el frasco de tres boquillas sellando las entradas y salidas de este para impedir la entrada de otros gases, como el oxígeno para evitar la formación de NO<sub>2</sub> agregando más variables al diseño experimental. Se realizaron más de 70 pruebas, utilizando los diferentes materiales modificados, ya mencionado anteriormente, funcionalizados con isopropóxido y butóxido de titanio al 1, 3 y 5% en peso en ambos casos, y se utilizaron dos longitudes de onda de 256 y 365 nm, variando la cantidad de material presente utilizando 5 cantidades diferentes (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 g) y fijando el flujo de N<sub>2</sub> (250-300 mL/min), la cantidad de ácido nítrico (5 mL) y cobre (0.1 g) utilizado.

# **Capítulo IV. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



# Materia prima

## Análisis cristalográfico

### Difracción de rayos X (DRX)

La figura 18 presenta los patrones de DRX de las muestras de lodo proveniente de la planta potabilizadora, arcilla de la fábrica de ladrillos y del material cerámico celular obtenido a partir de la técnica de impregnación incipiente. Se observa que los principales constituyentes del lodo y la arcilla son cuarzo, caolinita y albita y demuestran la presencia de aluminosilicatos tipo arcillas (montmorillonita, muscovita, caolinita), arena (cuarzo), feldespatos (albita) y óxido de hierro (hematita). La figura 18 c) presenta el difractograma del material sintetizado a 1250 °C, con un tamaño de partícula de lodo de 250 µm y 30 % de lodo. Se observan ciertas diferencias en las cristalinidades relativas a partir de los cambios en los anchos y alturas de los picos, los cuales denotan mayor cristalinidad.

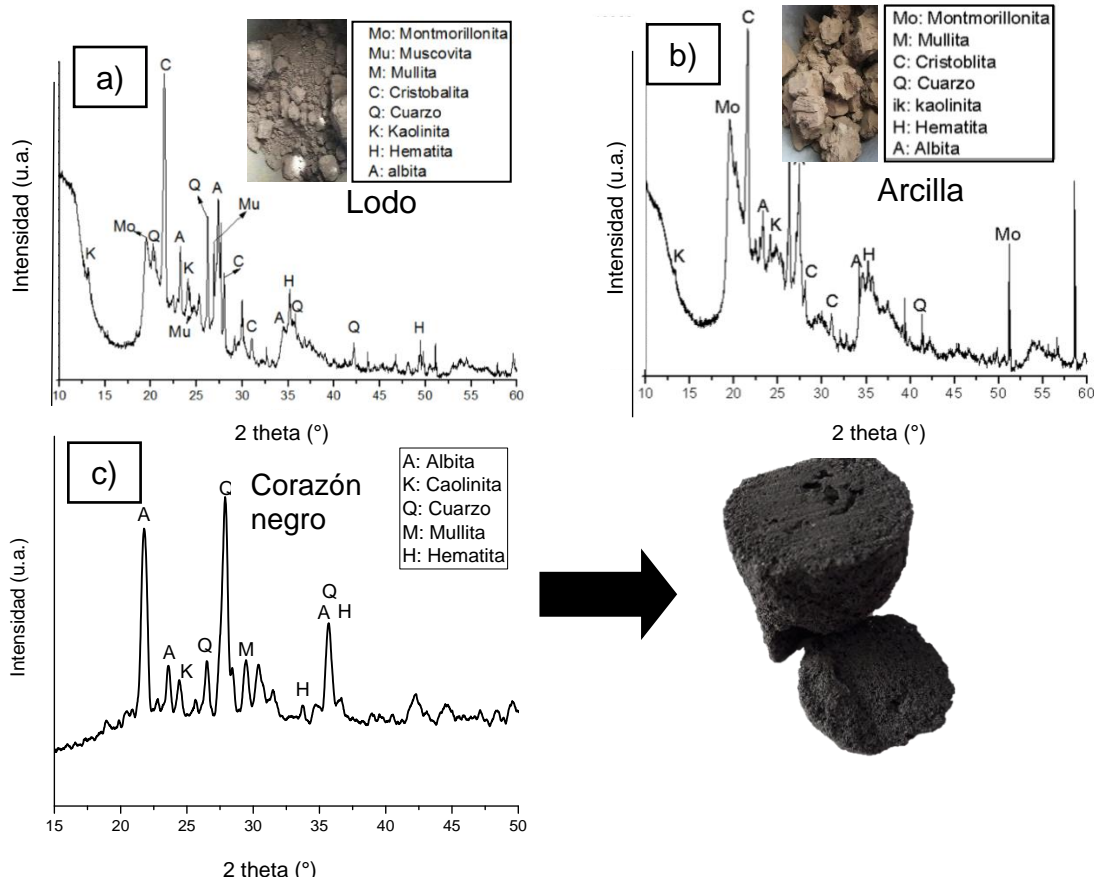


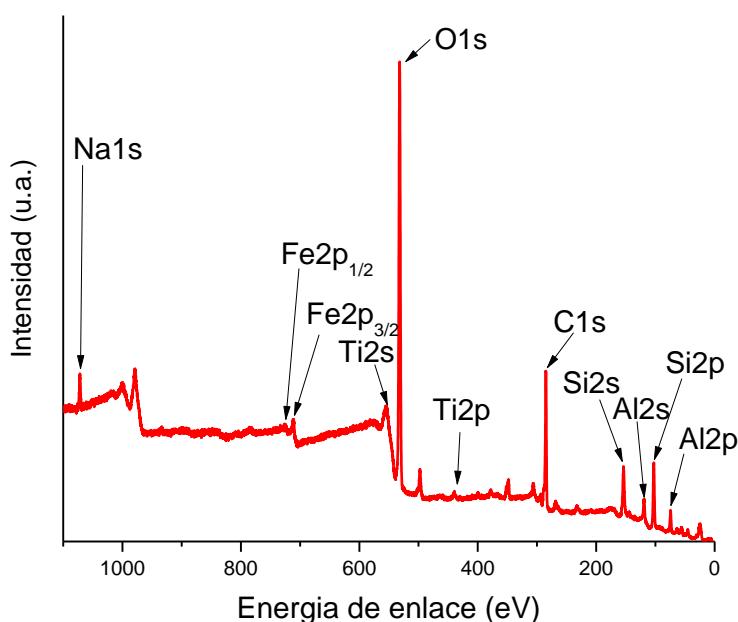
Figura 18. Resultados DRX para lodo, arcilla y cerámico celular sintetizado a 1250 °C.

## Síntesis del material cerámico

### Análisis elemental

#### Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)

La figura 19 muestra el espectro de inspección XPS obtenido del material sintetizado a partir de materias primas no convencionales antes mencionadas a 1250 °C. El barrido general identificó los principales constituyentes presentes en la superficie del material siendo el oxígeno, carbono y silicio los elementos más representativos presentes en la muestra debido a los picos de fotoemisión correspondiente a O1s (532.08), C1s (284.68), Si2p (153.28) y Si2s (102.48). Además, se distinguen trazas de sodio, hierro y titanio. La tabla adjunta a la figura 19 muestra el porcentaje atómico presente de cada elemento en el material sintetizado en donde se observa que el titanio muestra el porcentaje más bajo presente en la superficie del material.



Corazón negro	
Elemento	% atómico
O1s	41.34
C1s	33.3
Si2p	16.94
Al2p	5.37
K2p	1.07
Ca2p	0.9
Na1s	0.72
Fe2p	0.22
Ti2p	0.15

Figura 19. Análisis elemental XPS de cerámico celular sintetizado a partir de lodos y arcilla.

La figura 20 muestra la deconvolución de XPS realizada a la muestra de cerámico celular. Se observa la ventana específica del hierro indicando la presencia de hierro en su forma de acoplamiento 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>; se presenta la deconvolución la cual se realizó para identificar la existencia de diversas especies de hierro sobre la superficie del material. El

ajuste de la curva confirmó que el material contiene hierro en sus estados de oxidación  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y sus picos satelitales fueron observables confirmando la presencia del hierro en los estados de oxidación antes confirmados.

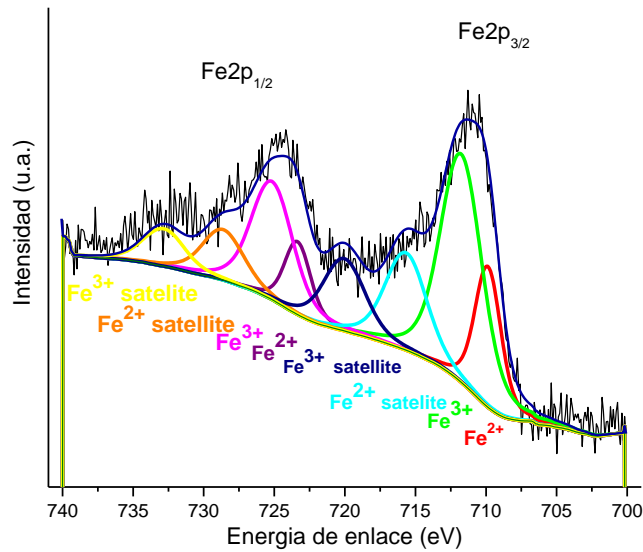


Figura 20. Deconvolución del cerámico celular de ventana específica de Fe.

Los espectros XPS de la ventana específica de oxígeno se muestran en la figura 21 mostrando 4 picos de la muestra analizada. El pico que se encuentra a 530.5 eV se atribuye a la formación de óxidos de hierro (Fe-O).

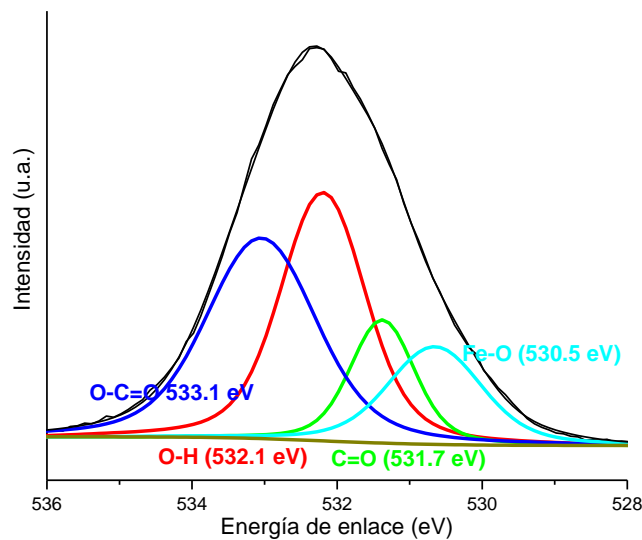


Figura 21. Deconvolución del cerámico celular de la ventana específica de O1s.

## Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

En la figura 22 se muestran los resultados de análisis de composición por EDS obteniendo la cantidad, en porcentaje, de elementos que tiene el material analizado. Se detectaron 10 elementos teniendo un alto porcentaje en O y Si y un bajo porcentaje en Ti y confirmando la presencia de hierro en la estructura del material.

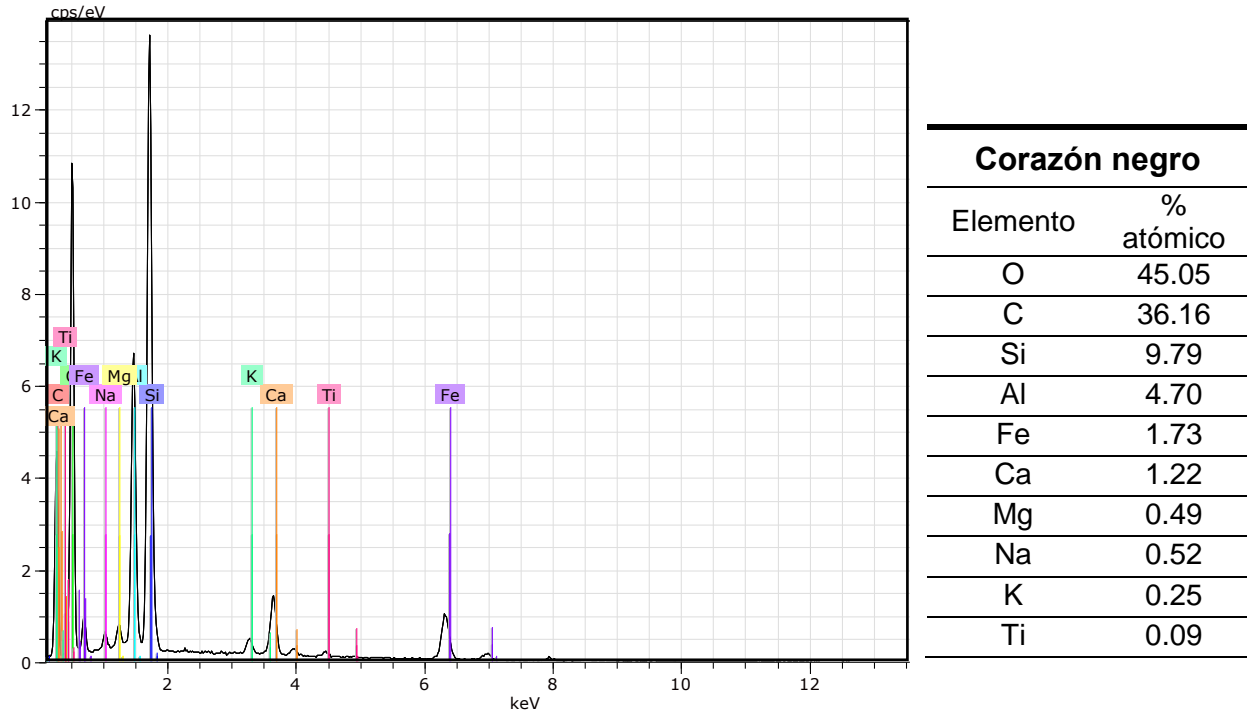


Figura 22. Análisis EDS del cerámico celular con la cantidad de porcentaje en peso de cada elemento.

## Análisis morfológico

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 23 muestra los resultados de las microscopias obtenidas del cerámico celular que se formó con un 70 % de arcilla y un 30 % de lodos. La micrografía a) corresponde a una resolución de x250. Se observan poros en el rango de 100  $\mu\text{m}$ , lo cual se atribuye a macroporos. La figura b) con una resolución de x500 muestra un material con estructura celular, teniendo poros que se encuentran en el rango de macroporos debido a que su tamaño es menor a 50  $\mu\text{m}$ . La figura c) al tener un aumento de x1000, se pueden observar una estructura celular de poros abiertos, con tamaño de poro menores a 10  $\mu\text{m}$ . Finalmente, la figura d) con escala de 10  $\mu\text{m}$ , se observan poros circulares en la parte superior derecha, y en la parte inferior izquierda a una resolución de x1500 se observan estructuras celulares, con compartimientos menores a los 10  $\mu\text{m}$ .

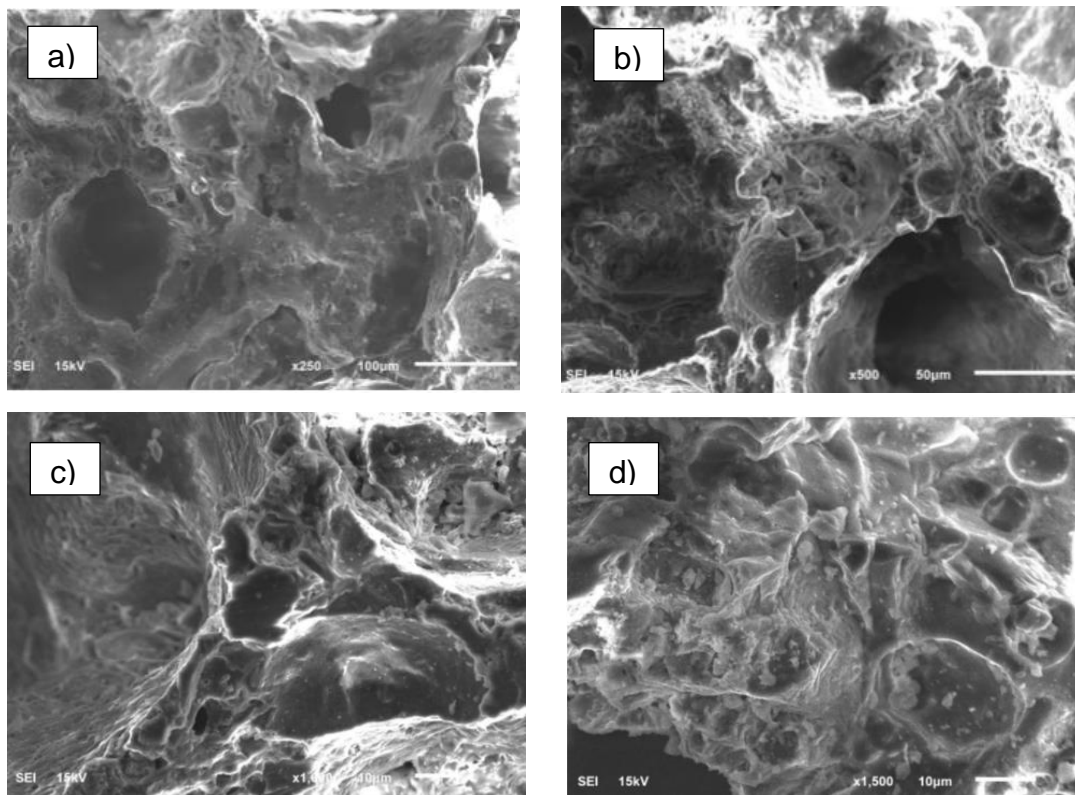


Figura 23. Micrografías SEM del material cerámico celular.

## Material cerámico modificado

Se presentan los resultados de las pruebas de obtención del material cerámico celular de acuerdo con las temperaturas descritas en las Tablas 8 y 9 del capítulo III. En la Figura 24 se observa que conforme aumenta la temperatura se promueve la formación de un material poroso y con un característico color negro. Este generalmente aparece en el núcleo de las piezas y está relacionado con la concentración de carbono orgánico presente en las composiciones utilizadas, así como la presencia de óxidos de hierro, de ahí el nombre “corazón negro”, mostrando que la temperatura óptima para obtener el cerámico celular es cuando se somete a 1250° C. En la figura 24 se observan las diferentes estructuras obtenidas a partir de cada experimento realizado.



Figura 24. Estructuras obtenidas de la síntesis del cerámico celular sometidas distintas temperaturas.

## Análisis elemental

### Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)

El barrido general de XPS en la figura 25 muestra la composición del material cerámico modificado con isopropóxido de titanio al 5 % indicando un incremento en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Se observa que las señales del titanio se hicieron más evidentes, además de que se perciben las señales de los estados de oxidación del  $\text{Ti}2p$  y  $\text{Ti}2s$  y el porcentaje atómico final e inicial confirma que al realizar el dopaje de la muestra se ve un incremento significativo de titanio en la superficie del material. También se muestra la presencia de  $\text{C} 1s$ ,  $\text{O} 1s$  y  $\text{Ti}2p$  como materiales más representativos en la superficie del material, desplazando el silicio a un porcentaje menor que como se observó inicialmente.

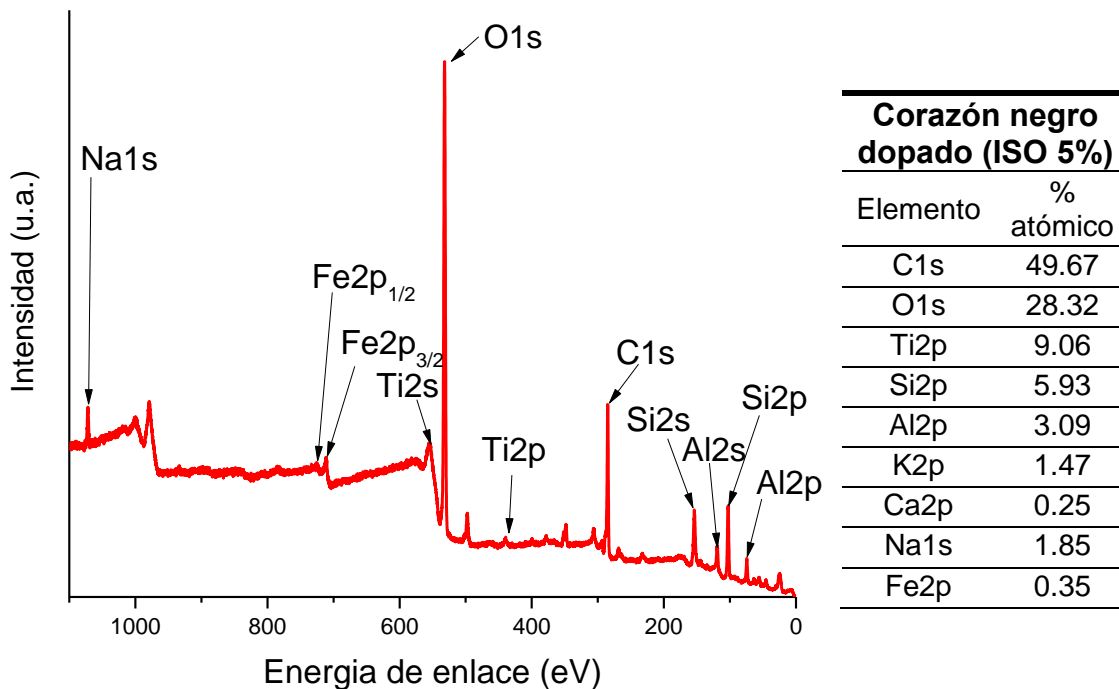


Figura 25. Análisis elemental XPS del material cerámico modificado (isopropóxido 5%) y tabla de porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra.

La figura 26 muestra la ventana específica del titanio antes y después de la funcionalización del material. La figura 26 a) corresponde al material cerámico sintetizado a una temperatura de 1250 °C mostrando una muy baja cantidad de titanio en la superficie (0.15 % at.). La figura 26 b) corresponde a la banda obtenida del análisis al material modificado con isopropóxido de titanio al 5 % mostrando un incremento significativo en la superficie del material (9.06 % at.) mostrando las formas de acoplamiento Ti 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>. Esto confirma que el titanio permanece en la superficie del material lo cual es algo conveniente para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis.

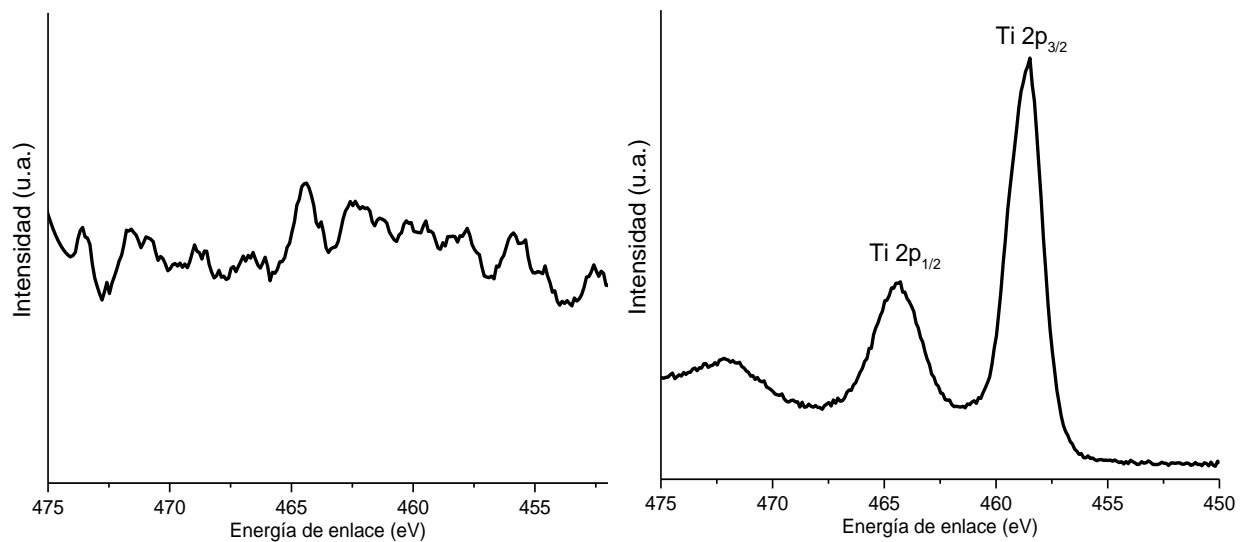


Figura 26. Análisis XPS de titanio de a) material cerámico no modificado y b) material cerámico modificado con isopropóxido al 5%.

La figura 27 muestra la deconvolución realizada al hierro. El ajuste de la curva indica la presencia de hierro en su forma de acoplamiento 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>. Los picos de 723.8 y 725.9 indican la formación de óxidos de hierro Fe (II) y Fe (III) y también puede indicar la formación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Los picos de 712.4 y 710.3 indican la co-existencia de ambos estados de valencia Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> y confirma la formación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



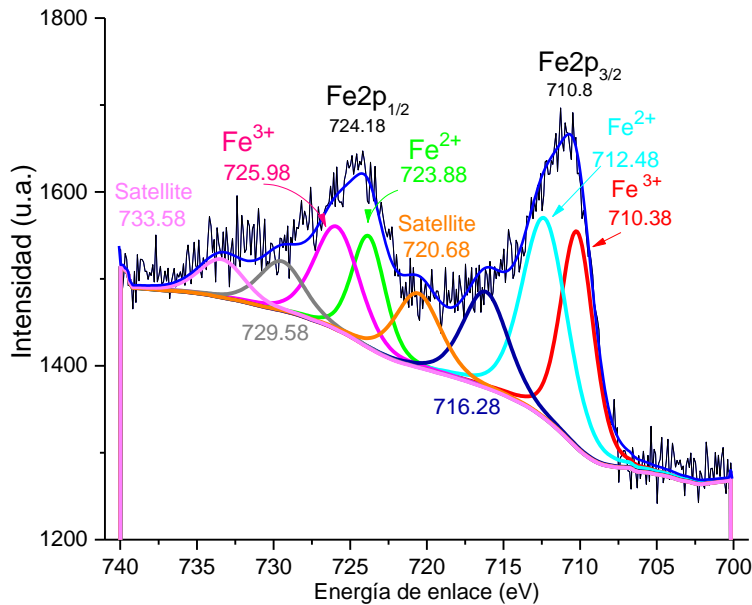


Figura 27. Deconvolución de espectros XPS de Fe2p del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.

La figura 28 muestra la deconvolución de la señal de oxígeno y muestra como el titanio comienza a intervenir en la superficie del material. Se observan 5 picos, el que se encuentra localizado en 529.28 eV puede indicar la formación de un enlace Ti-O-Fe en la superficie y el pico que se encuentra con energía de enlace de 533.18 puede indicar que es agua desorbida en la superficie. Se observa que, después de la modificación del material cerámico, suceden cambios en el material los cuales indican el incremento de titanio en la superficie y posiblemente la generación de una sinergia entre el titanio y el hierro.

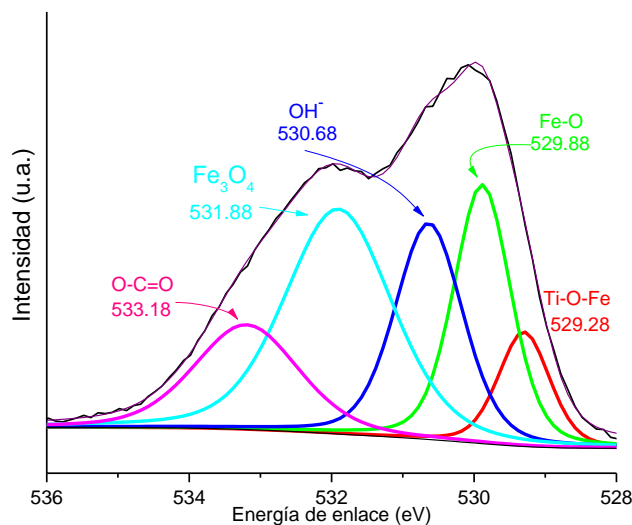


Figura 28. Deconvolución de espectro XPS de O1s del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.

La figura 29 presenta la deconvolución de la ventana específica del titanio de la muestra modificada con isopropóxido al 5% mostrando 2 picos característicos a la energía de 464.38 eV y 458.48 eV atribuyéndolos al acoplamiento de  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  [99, 100]. Así mismo, el estado de valencia del titanio fue de  $Ti^{4+}$  y  $Ti^{3+}$  [101]. Se diferencian 4 bandas con una energía de enlace de 464.38 y 458.48 eV atribuyéndose a  $Ti^{4+}$ . La señal a 459.28 eV puede ser aplicable a  $Ti^{3+}$  y la señal presente en 471.98 eV atribuyéndose a un pico de satélite. El cambio que ocurre debido a la funcionalización del material con titanio puede explicarse por la comparación de los espectros de XPS obtenidos del corazón negro sin modificar y modificado, mostrando diferencias significativas después de la incorporación del titanio (se observa en los espectros de Ti, Fe y O; figuras 21, 22, 26, 27, 28 y 29).

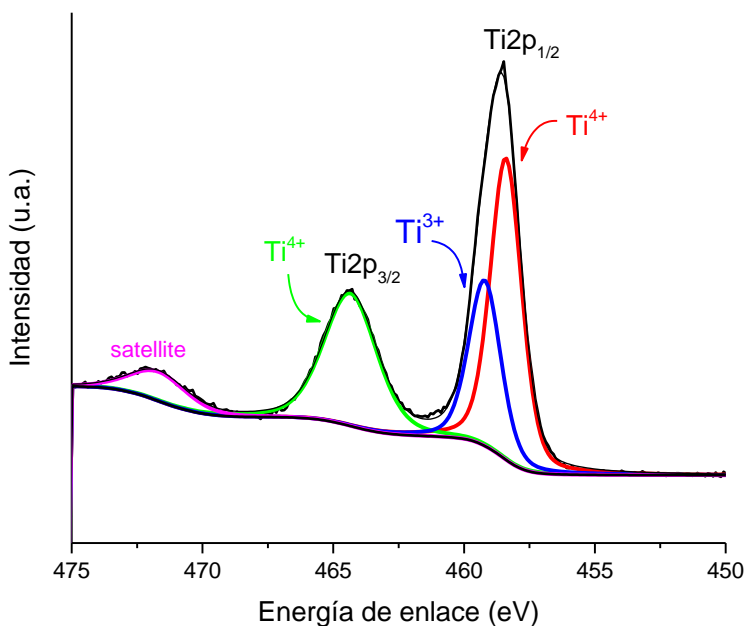
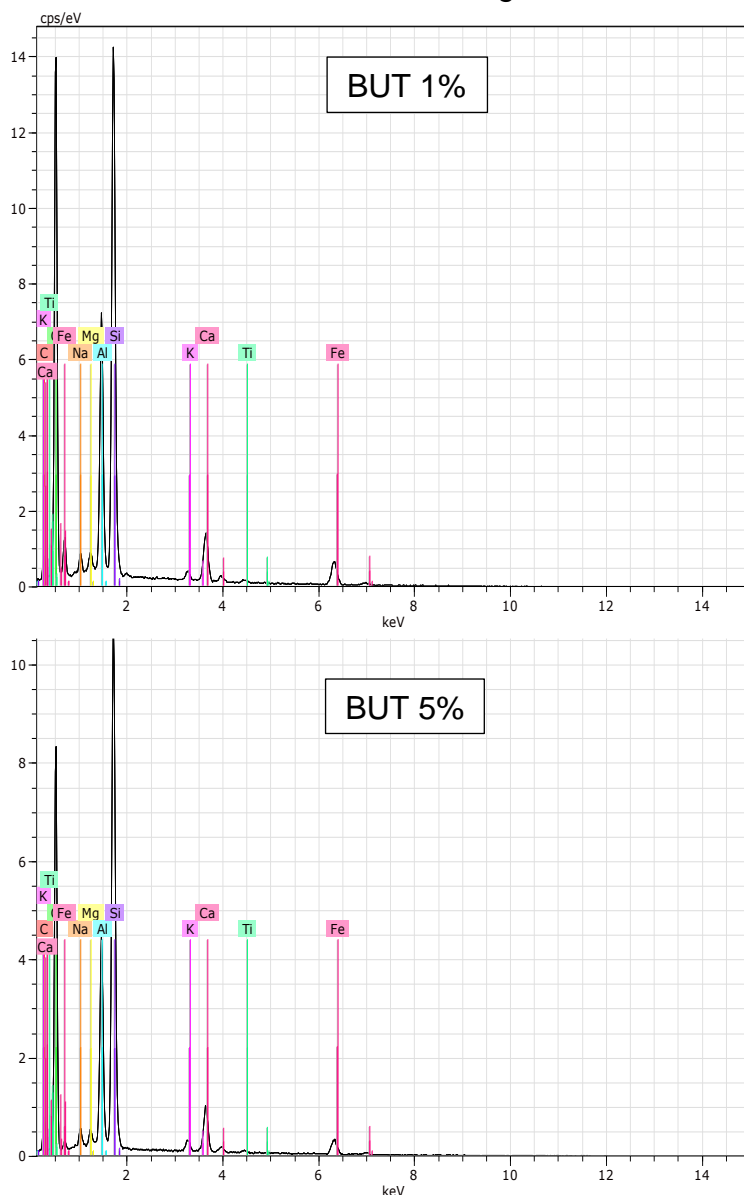


Figura 29. Deconvolución de espectro XPS de  $Ti2p$  del cerámico celular modificado con isopropóxido 5%.

## Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

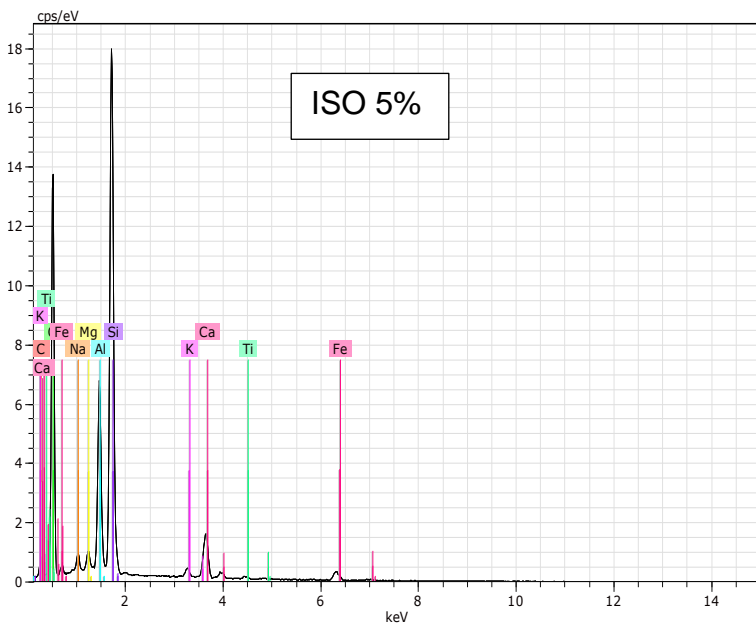
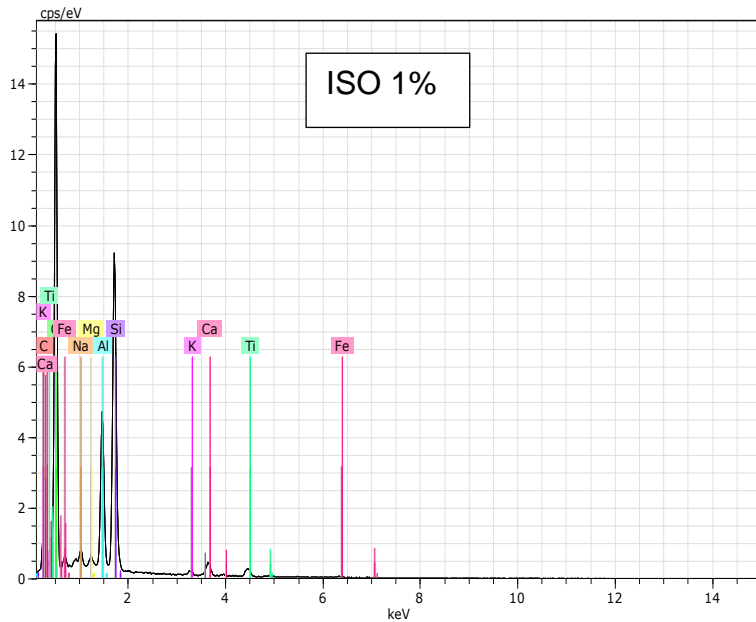
Las figuras 30 y 31 muestran los resultados de análisis químico elemental por medio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). En el caso de la Figura 30 se presentan los resultados del cerámico celular modificado con butóxido de titanio. La figura 31 muestra el material modificado con isopropóxido de titanio a 1 % y 5 % en peso en ambos casos, obteniendo un análisis semi-cuantitativo de la cantidad de elementos presentes en el material y su porcentaje atómico. Los análisis obtenidos muestran un total de 10 elementos encontrados teniendo un alto porcentaje en Si y O. En el caso del Ti no se observa un incremento significativo de la muestra sin modificar a la modificada.



<b>Corazón negro modificado con butóxido de titanio</b>		
Elemento	% atómico	
	1 %	5 %
O	63.83	58.39
Si	14.13	15.41
Al	6.80	5.99
C	9.27	15.10
Fe	1.92	0.99
Ca	1.82	1.97
Na	1.13	1.04
K	0.23	0.40
Mg	0.79	0.62
Ti	0.09	0.09

Figura 30. Análisis EDS a muestras de corazón negro modificados con butóxido de titanio a 1 y 5% en peso y tabla de composición elemental.

La Figura 31 presenta el análisis de composición localizando 10 elementos en la muestra. Al igual que el análisis del material modificado con butóxido presenta un alto porcentaje de O y Si pero a diferencia del análisis anterior en este caso si se observa un incremento de Ti presente en la misma.



<b>Corazón negro modificado con isopropóxido de titanio</b>		
Elemento	% atómico	
	1%	5%
O	65.37	61.89
Si	8.64	16.64
Al	4.41	5.83
C	18.51	10.22
Ca	0.57	2.18
Fe	0.11	0.76
Na	1.22	1.19
Mg	0.55	0.87
K	0.15	0.31
Ti	0.45	0.10

Figura 31. Análisis EDS a muestras de corazón negro modificados con isopropóxido de titanio a 1 y 5% en peso y tabla de composición elemental.

## Análisis morfológico

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 32 muestra las microscopías obtenidas del cerámico celular modificado con isopropóxido y butóxido de titanio que se formó a 1250 °C. Las micrografías corresponden a una resolución de x1000 aumentos. En la figura 32 a) y b) se observa el material modificado con butóxido de titanio, en el caso de la figura a) se encuentra a una concentración de 1 % en peso el cual muestra poros en el rango de los mesoporos y macroporos. La figura 32b), dopada al 5 %, muestra una estructura de cavidades de alrededor de 30  $\mu\text{m}$ , los cuales entran dentro de la clasificación de macroporos. En la figura 32 c) y d) se presenta el material modificado con isopropóxido de titanio a 1 % y 5 % respectivamente. La figura 32c) muestra en la microestructura del material pequeñas impurezas depositadas en el material. Finalmente, en la figura 32d) se observan poros en el rango de los mesoporos y macroporos.

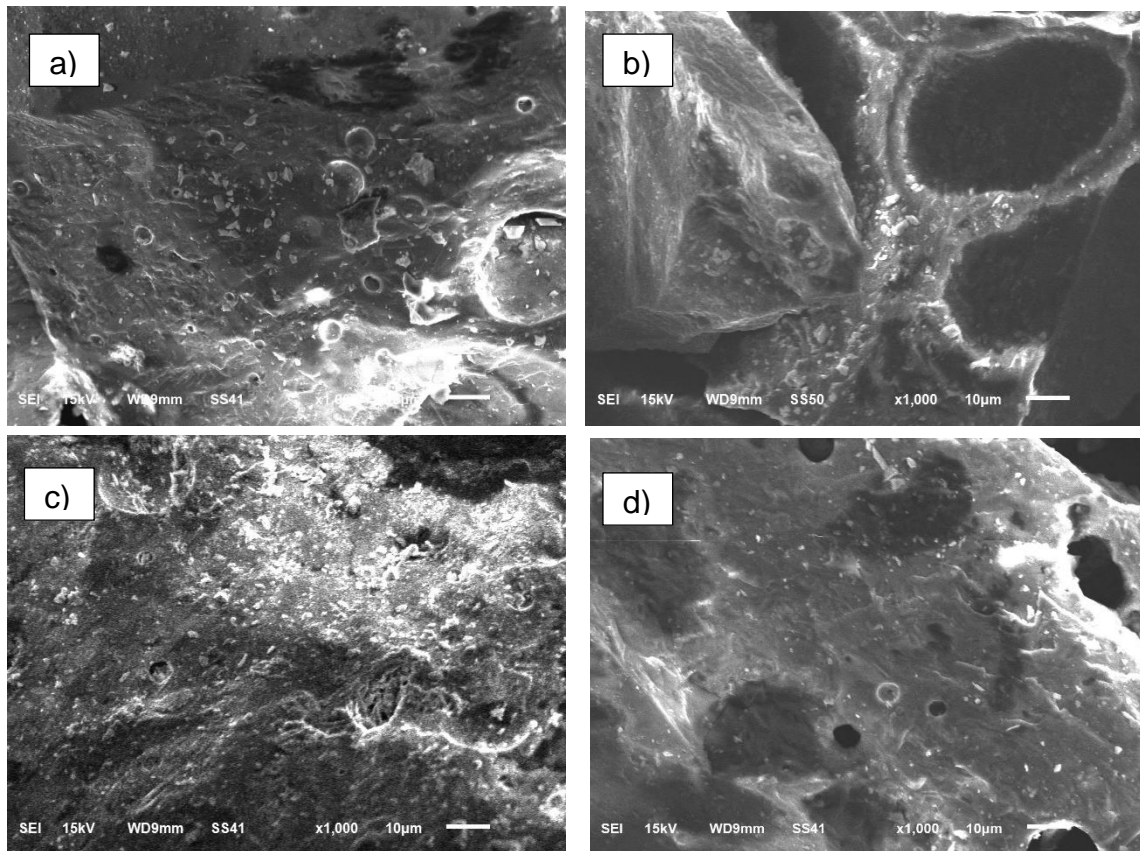


Figura 32. Micrografías SEM del material cerámico celular modificado con butóxido de Ti a) 1 %, b) 5 % e isopropóxido de titanio c) 1 % y d) 5 %.

## Análisis cristalográfico

### Difracción de rayos X (DRX)

La figura 33 muestra los patrones de difracción del corazón negro sintetizado y el material modificado con isopropóxido y butóxido de titanio a 1 y 5 % en peso. Se observa que la muestra But5 e Iso5 son las muestras que presentan diferencias en los difractogramas presentados. En el caso del Iso5 muestra un pico a los 59° el cual se puede atribuir a la posible formación de brookita y también se observa un pico de baja intensidad a los 24.5° el cual es característico de una señal de anatasa. En el caso de la muestra But5 presenta un pico a los 49° que se puede interpretar como una señal característica de anatasa presente en el material.

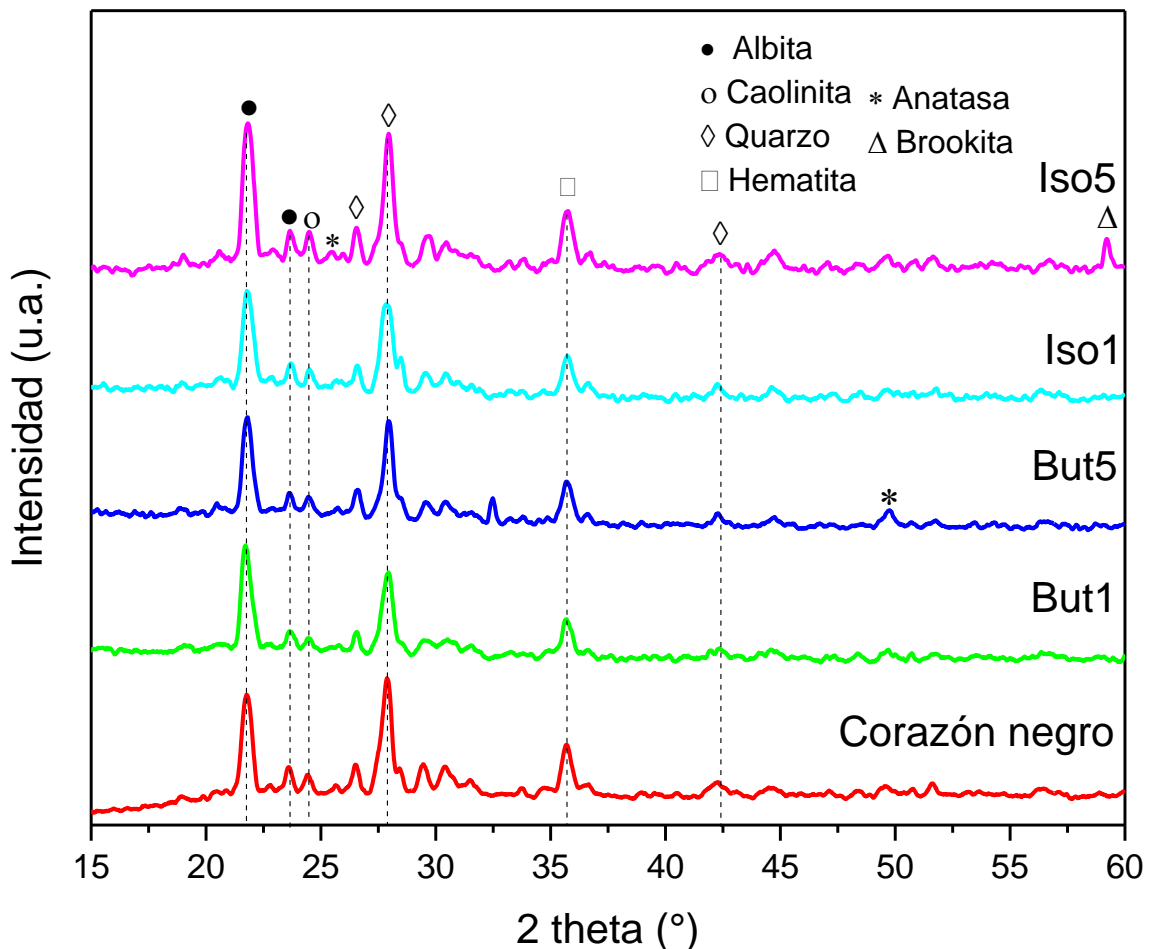


Figura 33. Resultados DRX de corazón negro y muestras modificadas con isopropóxido y butóxido de titanio.

## Propiedades ópticas

### Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

En la figura 34, se observa el espectro de la espuma cerámica la cual presenta su band gap óptico en el rango de los 3.1 - 3.2 eV (387.5 - 400 nm). Las muestras modificadas con butóxido de titanio presentan su band gap en un rango de 2.8 - 2.9 eV (427.5 - 442.8 nm) mientras que las muestras modificadas con isopropóxido revelan que su band gap se encuentra dentro del rango de los 2.2 - 2.4 eV (516.6 - 563.6 nm). Se puede inferir que, como consecuencia de la modificación del material, se produce un desplazamiento de los espectros de absorción de la muestra del cerámico celular correspondientes a mayores longitudes de onda que corresponden a menores valores de band gap los cuales se presentan, en el caso de las muestras modificadas con isopropóxido, en la región verde y en el caso del butóxido en la región violeta del espectro visible de la luz. Estudios experimentales demuestran que la modificación de  $\text{TiO}_2$  con metales de transición como el hierro y cromo, llevan a la formación de niveles de impureza en el band gap que dan una reducción a su valor [102, 103, 104]. Además, es conocido que el band gap es sensible a la ruta de síntesis, condiciones de preparación y presencia de impurezas. El desplazamiento del band gap puede atribuirse a varias razones y explicarse por varios mecanismos tales como:

1. El efecto Burstein-Moss que muestra como el borde de absorción óptica del semiconductor se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que es dopado fuertemente con un semiconductor tipo n [105].
2. Disminución en la concentración de huecos de nivel superficial cerca de la banda de conducción como resultado de la cristalinidad mejorada; y
3. La reducción del efecto de flexión de la banda tiene lugar en los límites de grano debido a su mayor relación superficie/volumen. Para granos más pequeños, el efecto de reflexión de la banda es grande, mientras que se vuelve más plano para granos más grandes por lo cual la superficie específica del fotocatalizador es un parámetro relacionado con la fotoactividad del material [106].

Muestra	Band gap	
	eV	nm
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	3.2	387.5
CN	3.1-3.2	387-400
BUT1%	2.8	442.8
BUT3%	2.8	442.8
BUT5%	2.9	427.5
ISO1%	2.2	563.6
ISO3%	2.4	516.6
ISO5%	2.3	539.1

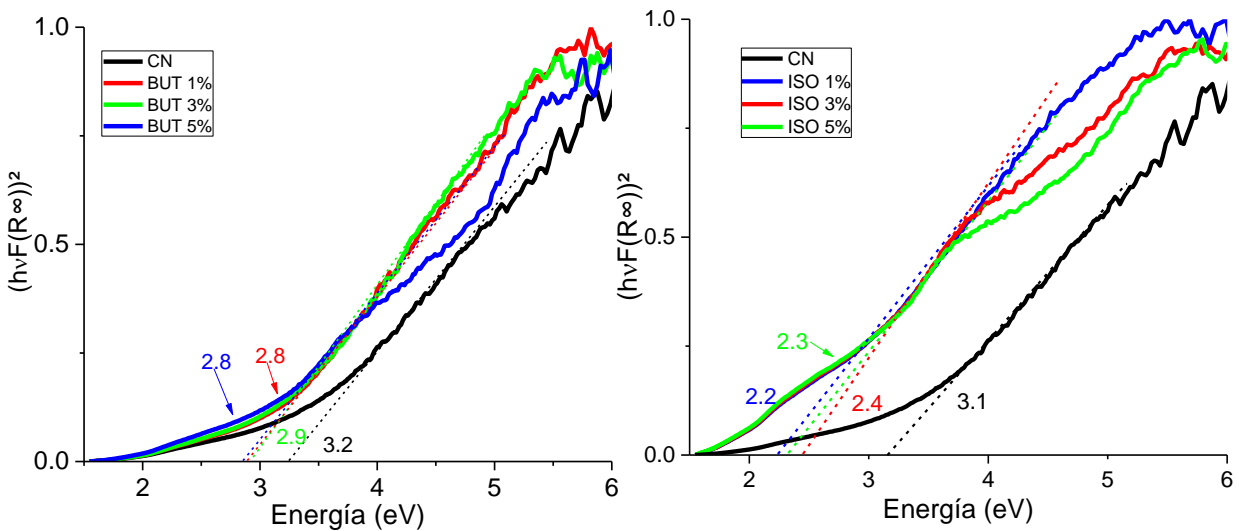


Figura 34. Gráficos Tauc de corazón negro sin modificar y modificado con isopropóxido y butóxido de titanio a 1, 3 y 5 % en peso.

## Pruebas fotocatalíticas

La figura 35 a) muestra los valores obtenidos de la experimentación variando el flujo, en este caso se utilizó de 0.05 L/min de N<sub>2</sub> y la cantidad de cobre y b) variando la cantidad de cobre, el flujo del gas acarreador y el tiempo. Se mantuvo la cantidad de HNO<sub>3</sub> en todas las pruebas y el tiempo de cada experimento fue de 10 minutos. Se observa que las gráficas son muy similares por lo cual se puede concluir que, aunque se incremente el tiempo, el comportamiento es muy similar.



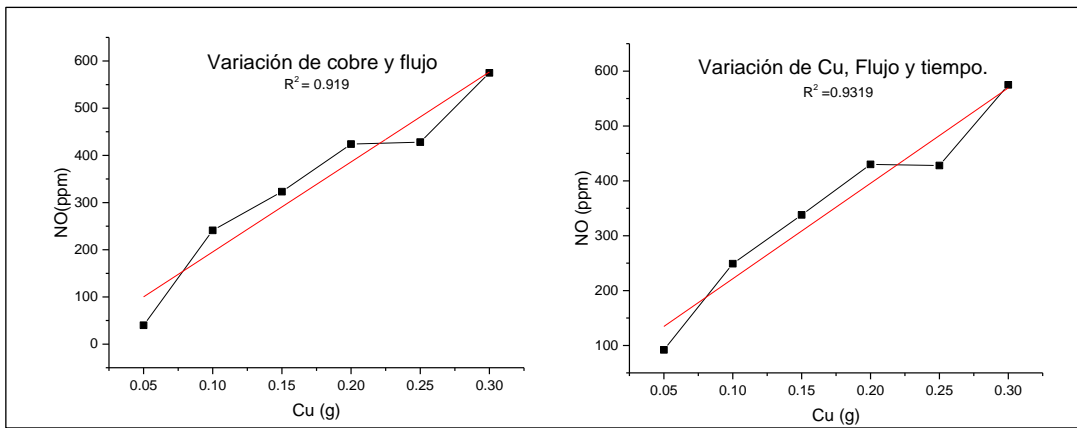


Figura 35. Curva de calibración para generación de NOx variando a) Cu y flujo de gas acarreador y b) Cu, flujo y tiempo.

La figura 36 muestra las pruebas efectuadas manteniendo el flujo del gas acarreador a 0.1 L/min, la cantidad de HNO<sub>3</sub> y el tiempo. La variación con respecto a las pruebas anteriores fue en la cantidad de cobre y en la exposición y no exposición a una lámpara de 256 nm para comprobar si se generaban mayor cantidad de óxido nítrico con relación a la cantidad de cobre utilizada y determinar si se producía el proceso químico de fotólisis. Las pruebas confirmaron que a mayor cantidad de cobre se genera mayor cantidad de óxido nítrico y no ocurre fotólisis.

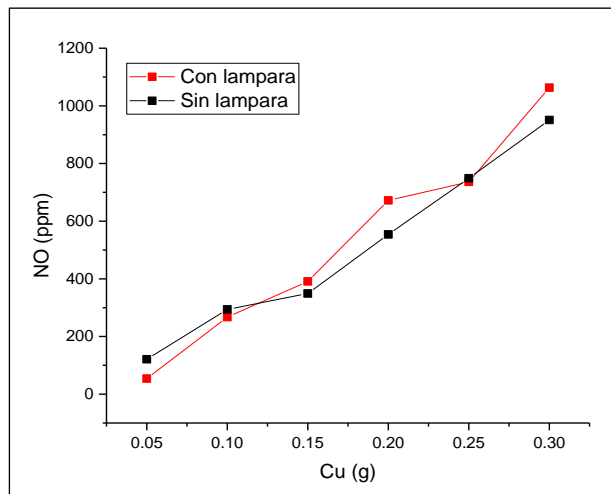


Figura 36. Curva de calibración para generación de NOx variando cantidad de Cu y exposición a lámpara UV.

Para comprobar la cantidad de NOx que se generaban con el material no modificado y confirmar que no se llevaba a cabo el proceso de fotólisis se realizaron pruebas por

triplicado (figura 37) con un flujo de 0.1 L/min, 0.1 g de corazón negro sin modificar, 5 mL de HNO<sub>3</sub> y 0.1 g de cobre. Se confirmó que no interviene la fotólisis debido a que se generan mayor cantidad de NO<sub>x</sub> con el uso de la lámpara de 256 nm. En cuanto a la cantidad de NO<sub>x</sub> obtenidos, se observa una menor generación de estos y se podría explicar debido a que se utilizó un flujo diferente al utilizado en las pruebas con el material modificado.

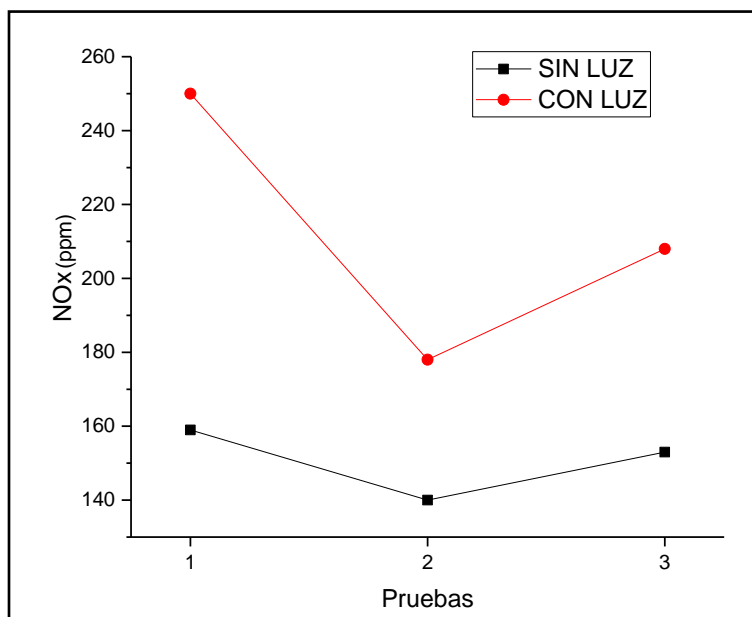


Figura 37. Pruebas de fotólisis por triplicado a material sin modificar con luz y sin luz UV.

Se muestran las pruebas de degradación realizadas empleando los materiales sintetizados y modificados con butóxido e isopropóxido de titanio a 1, 3 y 5 % en peso (figura 38-40). La figura 38 muestra las mediciones realizadas a los materiales modificados con butóxido de titanio usando una fuente monocromática de luz la cual utiliza radiación ultravioleta de onda corta de 256 nm. Se observó que los materiales en los cuales ocurrió degradación fueron en los modificados al 1% con un tiempo de estabilización a los 6 minutos y, en el caso del material modificado al 3% en peso, un tiempo de estabilización desde los 7:30 a los 8 minutos. Cabe resaltar que en el experimento de BUT 5 % las concentraciones de NO<sub>x</sub> se mantuvieron en el rango de las 280 ppm hasta las 420 ppm. En las pruebas efectuadas sin material fotocatalizador se obtuvo un promedio aproximado de 650 ppm de concentración de NO<sub>x</sub>.

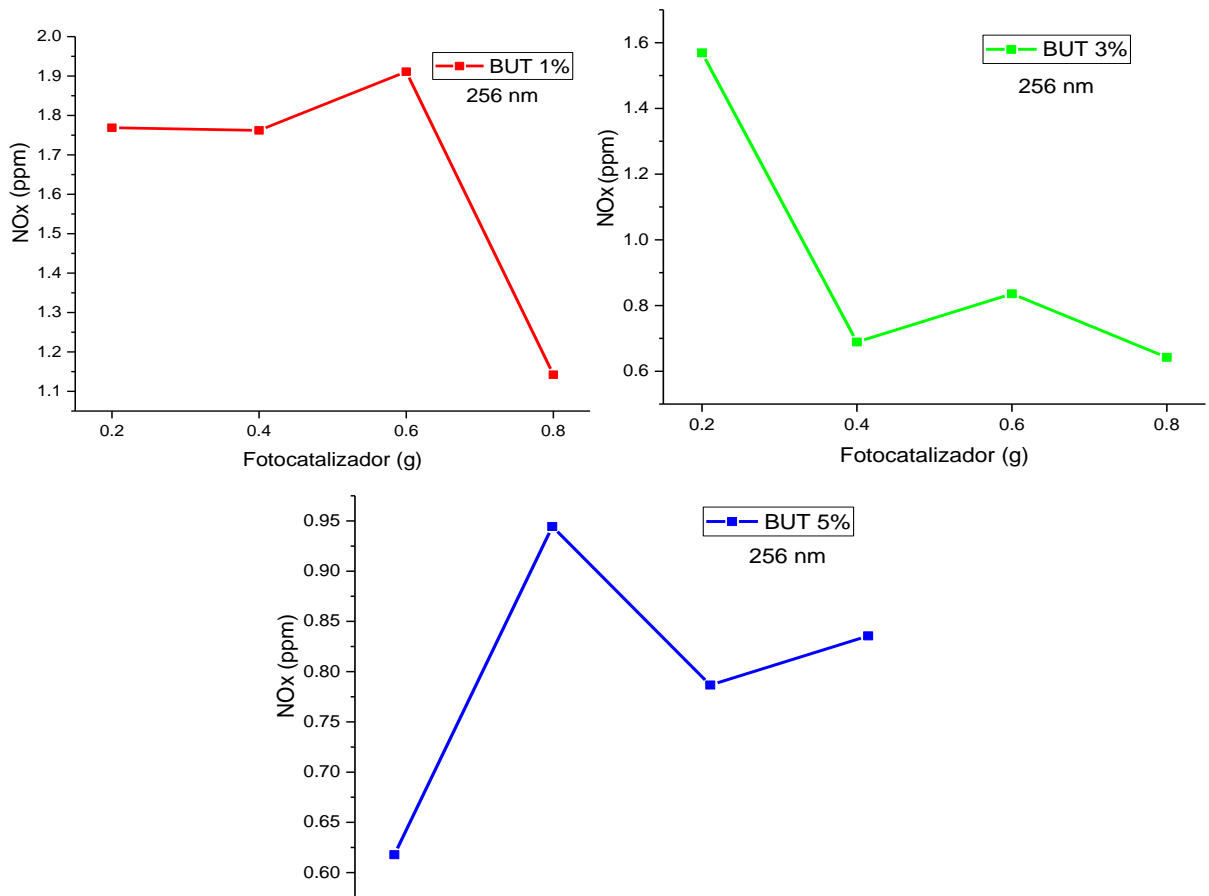


Figura 38. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz UV de 256 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min).

La figura 39 presenta las gráficas de degradación de NOx utilizando los materiales sintetizados a 1250 °C y modificados con isopropóxido de titanio a 1, 3 y 5 % en peso, como las pruebas mostradas anteriormente. Se observa que no hubo degradación con la lámpara monocromática utilizada, pero si se observa que, cuando se utilizaron 0.8 g del material, se tiene un incremento en la concentración de NOx lo cual es un fenómeno que aún no se puede explicar. Esto es muy notable debido a que se repite continuamente en los experimentos que se realizaron. Los tiempos de estabilización de estos materiales fueron dentro de los 7 a los 8 minutos.

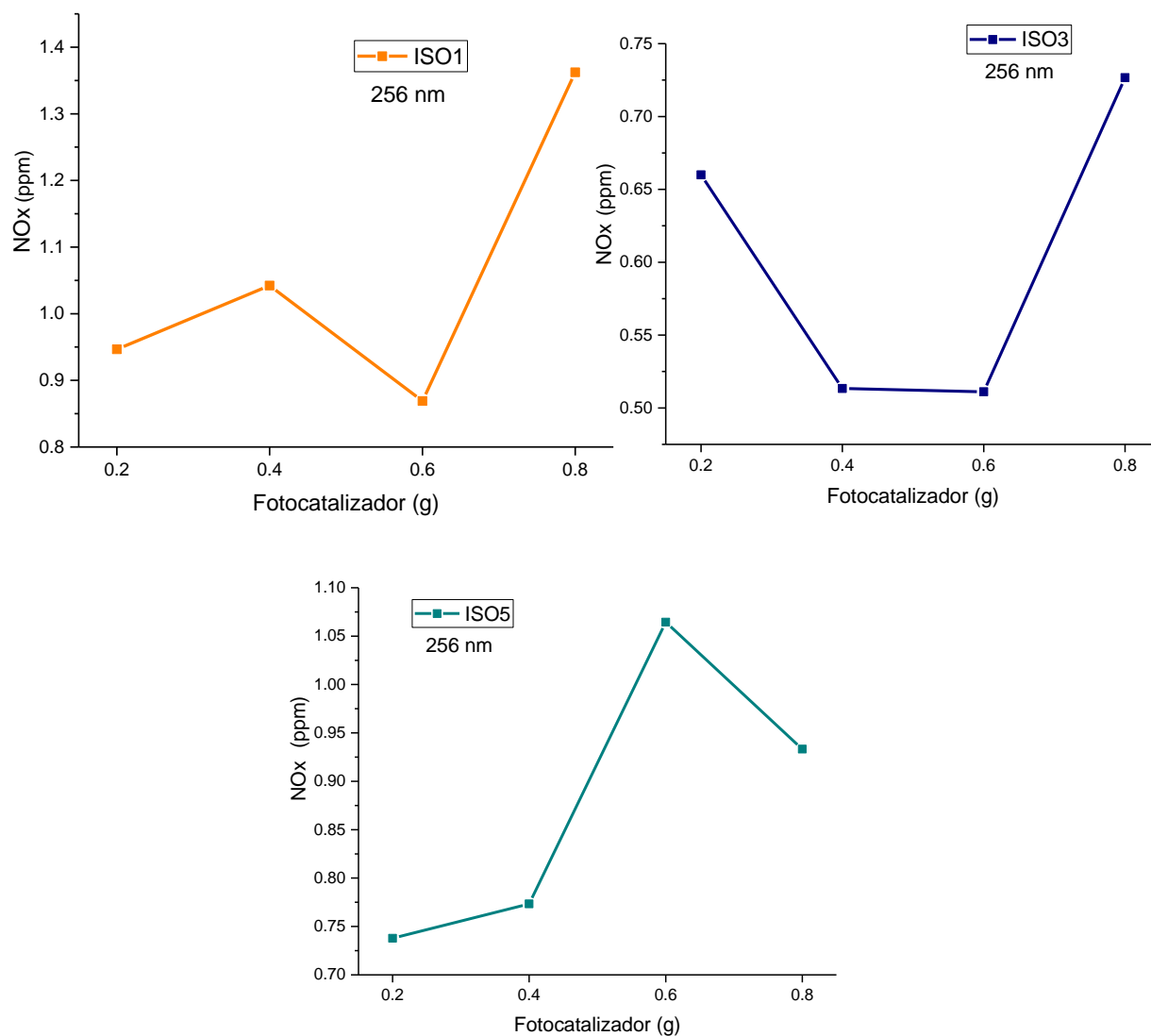


Figura 39. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con isopropóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz UV de 256 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min).

La figura 40 muestra las gráficas de las pruebas fotocatalíticas realizadas al material modificado con isopropóxido al 1, 3 y 5% pero siendo sometido a la exposición de una lámpara monocromática de onda corta de 365 nm, la cual pertenece al rango del UV cercano. En este caso tampoco se observó degradación con los materiales ISO1% e ISO3%. Esto probablemente se deba a que los materiales no son fotocatalíticamente activos a esa energía, ya que los análisis de reflectancia difusa mostraron que el band gap óptico de los materiales modificados con isopropóxido de titanio correspondían a 2.2 eV (563.6 nm) para el material modificado al 1% el cual está dentro del rango visible y,

específicamente, presenta actividad en el verde del espectro electromagnético de la luz. Para la muestra al 3% se obtuvo que el band gap correspondiente fue de 2.4 eV (516.6 nm) el cual presenta actividad en la parte azul del rango visible. El material modificado al 5% fue el único que presentó un comportamiento equivalente al de la degradación.

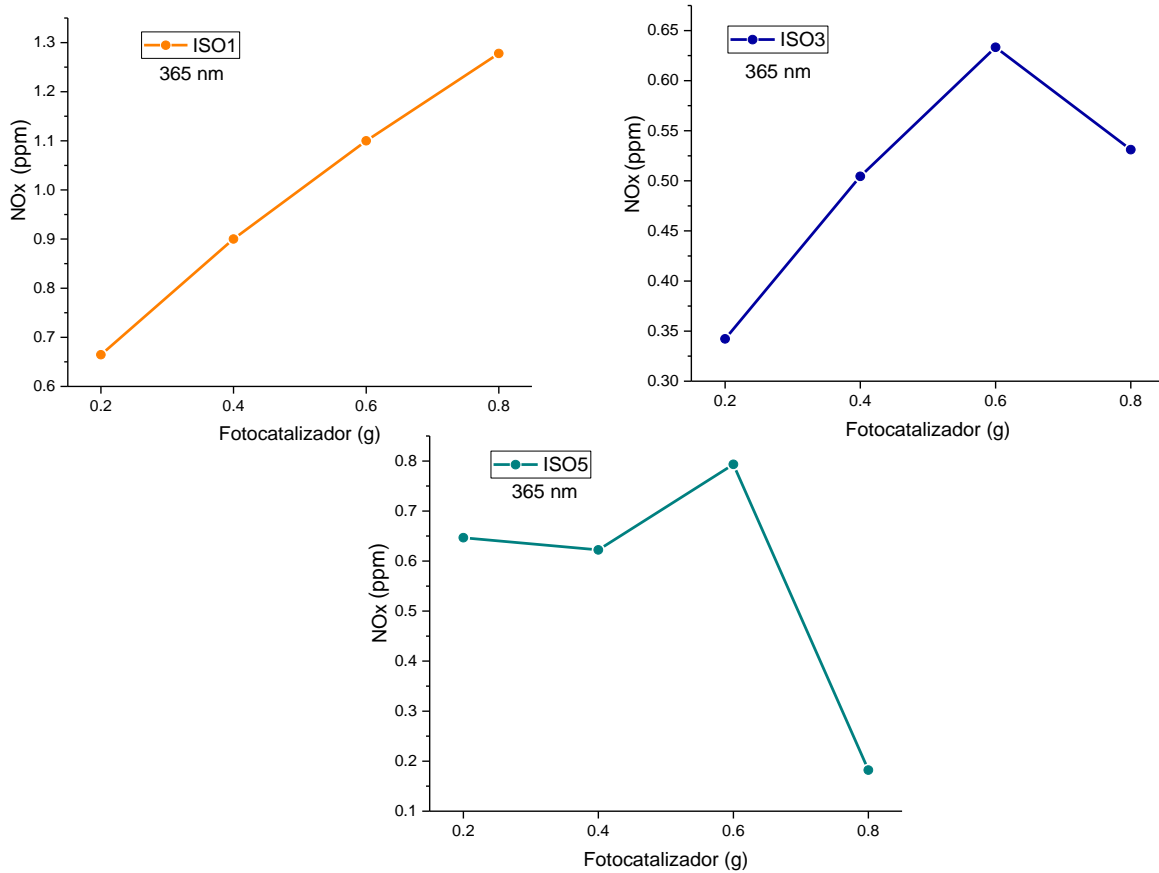


Figura 40. Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz de 365 nm (5 mL HNO<sub>3</sub>, 0.1 g de Cu, 250-300 mL N<sub>2</sub> y 10 min).

# **Capítulo V.**

# **CONCLUSIONES Y**

# **PERSPECTIVAS**

## Conclusiones

En la presente investigación se abordaron dos problemáticas ambientales: valorización de residuos y contaminación del aire. También, se pretendió demostrar que es posible elaborar un producto a partir de residuos no convencionales y obtener un material tipo espuma cerámica funcionalizado con dióxido de titanio, el cual brindará una alternativa para transformar residuos en materiales funcionales, así como un soporte para el tratamiento de gases tóxicos, específicamente NOx.

Mediante la caracterización realizada a los materiales sintetizados y modificados con distintos precursores se obtuvieron características favorables presentes en el material. De acuerdo con los resultados obtenidos en las microscopías SEM realizadas al material antes de la funcionalización, la espuma cerámica obtenida es un material altamente poroso lo cual es una característica favorable para la funcionalización con los óxidos de titanio. Las pruebas de XPS después de la funcionalización del material muestran que el titanio se encuentra en la superficie lo que permitió realizar sinergia entre el hierro presente en el material sintetizado y la el titanio incorporado a través del método de impregnación. Se puede inferir que esto puede estar sucediendo por medio de la deconvolución de la ventana específica del oxígeno (figura 28) en donde se observa la presencia de un enlace Fe-O-Ti en una de las bandas localizadas a una energía de 529.28 eV.

Las mediciones de reflectancia difusa muestran que el material dopado manifiesta una modificación en su band gap óptico debido a que es notable el desplazamiento del valor del band gap de la muestra del cerámico celular con respecto a los materiales dopados, los cuales se presenta en el rango de los 427.5 – 442.8 nm, para el caso de las muestras dopadas con butóxido. En el caso de las muestras dopadas con isopropóxido, los valores fueron de 516.6 – 563.6 nm. En éstas, el desplazamiento es más notorio ya que se encuentran en la región verde y azul de. El desplazamiento del band gap se podría atribuir al efecto Burstein-Moss el cual afirma que el band gap de un material se desplaza hacia longitudes de onda más cortas y energías más altas a medida que es modificado con un semiconductor tipo n.

Las pruebas fotocatalíticas mostraron tendencias de degradación con el material funcionalizado con butóxido de titanio al 1 y 3 % y funcionalizado con isopropóxido al 5% utilizando una fuente de luz monocromática de 256 nm mientras que, con la lámpara de

365 nm, solo se obtuvieron tendencias de degradación con los materiales modificados con isopropóxido al 3 y 5 % infiriendo que los otros materiales no presentaron actividad debido a la cantidad de titanio impregnado en el material sintetizado y que la longitud de onda utilizada para las pruebas no es la más adecuada para comprobar su efectividad.



## **Perspectivas**

El mayor reto fue realizar las pruebas fotocatalíticas debido a las variaciones que surgían al momento de realizar los experimentos. Así que, para obtener resultados más certeros, se podría optimizar algunas variables como lo son el flujo de los gases contaminantes. Se podría utilizar cobre de mejor pureza y utilizar un gas inerte como gas acarreador por ejemplo He, o conseguir un tanque de óxido nítrico. El uso de un medidor de flujo digital para tener lecturas más precisas ya que es una de las variables importantes del proceso. También, se podría implementar la utilización de otras fuentes de irradiación como el de un simulador solar o lámparas con longitudes de onda más cercanas a la región visible para comprobar la eficacia fotocatalítica de los materiales.

# ANEXOS

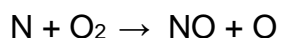
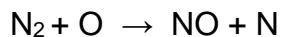
## Mecanismos de formación de NO<sub>x</sub>

La generación del Óxido Nítrico (NO) se puede diferenciar en dos procesos diferentes:

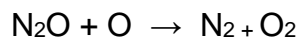
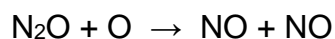
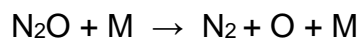
- Mecanismo térmico

Describe reacciones que involucran N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y calor.

### **Mecanismo Zeldovich**



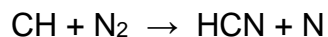
Después se complementó el mecanismo Zeldovich original teniendo en cuenta la influencia del Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O).



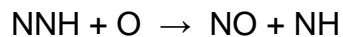
- Mecanismo de llama

Describe la formación de NO en reacciones que involucran compuestos C, H, O y N. En la literatura se han propuesto algunos mecanismos de llama:

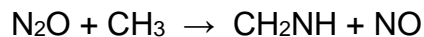
### **Mecanismo Fenimore**



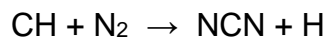
### **MECANISMO NNH**



### **FORMACIÓN DE N<sub>2</sub>O A TRAVÉS DE NO**



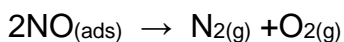
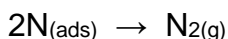
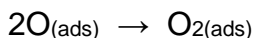
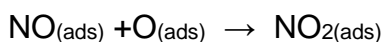
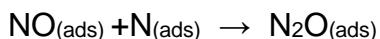
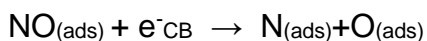
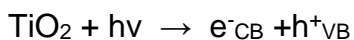
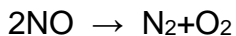
### **MECANISMO BÁSICO VÍA NCN CON REACCIÓN CLAVE**



## Mecanismos de degradación de NOx

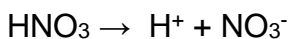
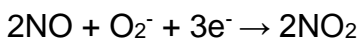
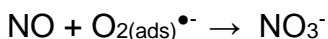
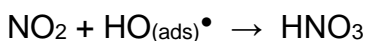
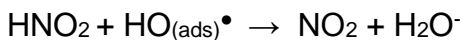
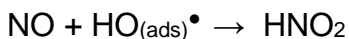
- REDUCCIÓN

El objetivo principal de estos procesos es la transformación de los NOx en N<sub>2</sub> y otros compuestos inocuos.



- OXIDACIÓN

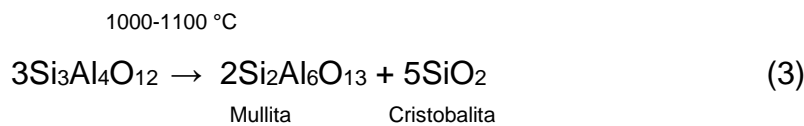
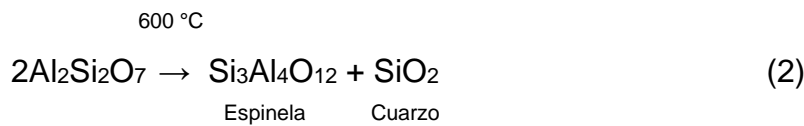
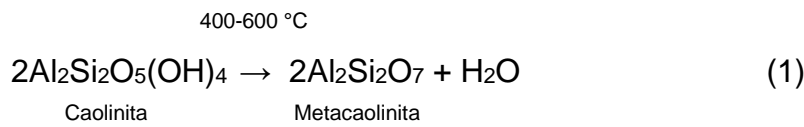
El objetivo de la foto-oxidación es transformar el NO en HNO<sub>3</sub> mediante la formación de HNO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>.



## FORMACIÓN DE CORAZÓN NEGRO

La reacción 1 corresponde a la deshidroxilación de arcillas y se observa un fuerte proceso endotérmico entre 400 y 700 °C. A 1000 °C se observa un proceso exotérmico, que corresponde a una transición de fase de metacaolinita a espinela y cuarzo (reacción 2), o a la formación de una espinela rica en sílice a partir de metacaolinita según la propuesta de Chakraborty [107]. Según este último, una transformación polimorfa de esta fase a mullita podría ocurrir en el intervalo entre 1000 y 1200 °C, pero la ausencia de una señal exotérmica en este intervalo indicaría que esta reacción no ocurre. En cambio, la nucleación por encima de 1200 °C de mullita de una mezcla de sílice y alúmina explicaría mejor las observaciones.

Si se considera el contenido relativo de Si y Al, se ve que la mezcla favorecería la formación de mullita, que se supone que ocurren a través de las reacciones 1-3 [108, 109]:



Algunos autores informan la formación de mullita a partir de 1100 °C; este compuesto se considera estable hasta 1500 °C [110, 109]. Se observa vapor de agua a baja temperatura (100–250 °C), correspondiente a la liberación de agua absorbida entre 400 y 500 °C, donde puede atribuirse a la deshidroxilación de las arcillas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la liberación de H<sub>2</sub>O es alta durante todo el proceso en comparación con los otros gases y continúa hasta 1250 °C.

La reducción de hierro de sus óxidos por medio de C o CO, que se genera por pirólisis de materia orgánica [111, 112, 113], produce CO<sub>2</sub> de acuerdo con las reacciones (4) y (5) [114, 115, 116]:



Estas reacciones son responsables de la formación del corazón negro en cerámica convencional [115, 116]. El CO<sub>2</sub> también se puede producir directamente a través de la pirólisis. La presencia de S se debe al uso de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como coagulante en el tratamiento del agua potable. A 900 ° C, CaSO<sub>4</sub> se disocia en SO<sub>2</sub> y CaO a 1100 ° C en atmósfera reductora (reacción 6).



Finalmente, la deshidroxilación de goethita o lepidocrocita puede producir vapor de H<sub>2</sub>O mediante la siguiente reacción:



La porosidad se genera atrapando burbujas de gas en una mezcla viscosa sólida-líquida, que solo está presente a altas temperaturas. A 1050 ° C, la estructura celular no se forma [117]. Las reacciones (1), (4), (5) y (7) pueden ocurrir a temperaturas bastante bajas (500 - 600 ° C) pero son lentas y, por lo tanto, pueden continuar cuando se alcanza la temperatura de procesamiento estable [108, 109, 114, 115, 116].

# CÁLCULOS DE BAND GAP

Pasos simplificados para obtener el diagrama de Tauc.

1. Reflectancia se divide entre 100.
2. Aplicar ecuación de Kubelka-Munk.

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

3. Normalizar.
4. Convertir longitud de onda a eV.
5. Aplicar ecuación de Tauc.

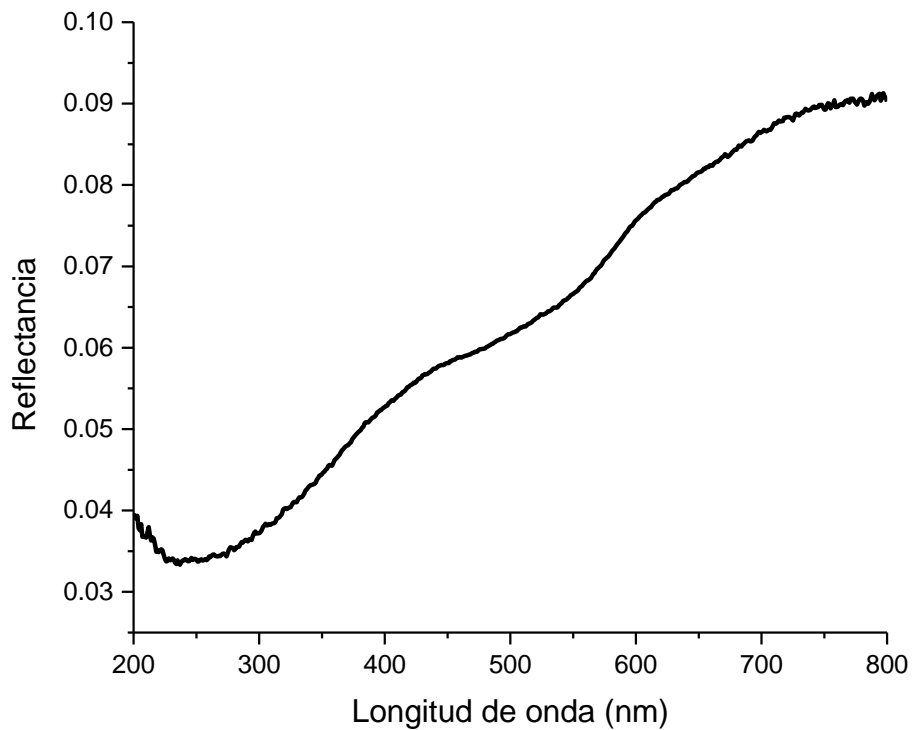
$$(h\nu F(R\infty))^2 = A(h\nu - E_g)$$

6. Normalizar

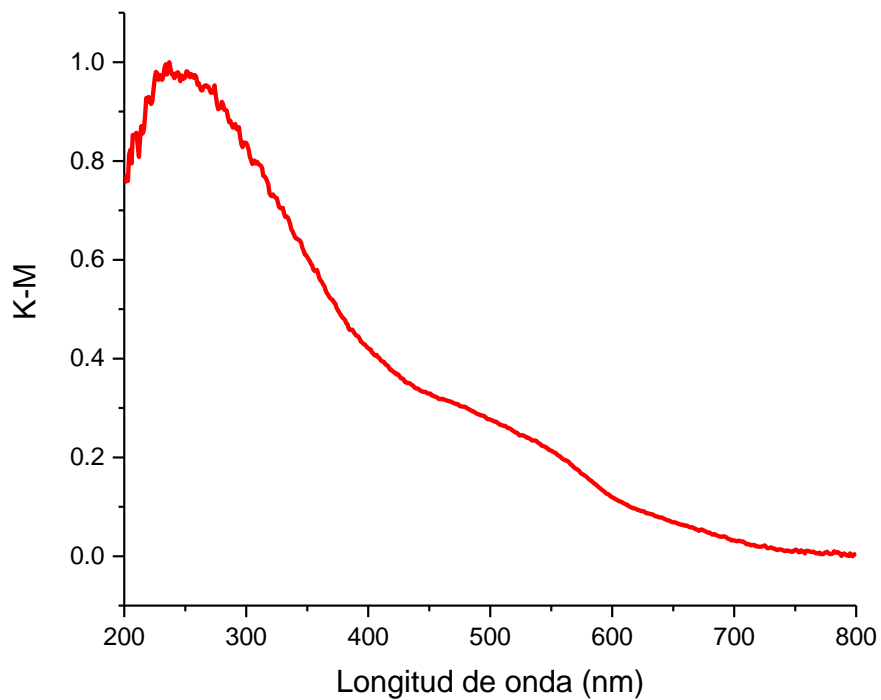
Ejemplo:

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)
Long Name	Wavelength nm.	R%			Normalize	Normalize			Normalize
Units									
Comments					Normalize	Normalize			Normalize
F(x)=			col(b)/100	((1-COL(C)^2)/(2*COL(C)))			1240/col(A)	col(G)*col(D)	
Sparklines									
1	200	3.94	0.0394	12.67066	0.75773	0.10476	6.2	78.55806	0.96204
2	201	3.94	0.0394	12.67066	0.75773	0.10476	6.16915	78.16723	0.95667
3	202	3.903	0.03903	12.79114	0.77035	0.09838	6.13861	78.51989	0.96151
4	203	3.935	0.03935	12.68681	0.75942	0.1039	6.10837	77.49576	0.94746
5	204	3.783	0.03783	13.19811	0.81295	0.07767	6.07843	80.2238	0.98489
6	205	3.756	0.03756	13.29325	0.82291	0.07301	6.04878	80.40798	0.98742
7	206	3.832	0.03832	13.02886	0.79523	0.08612	6.01942	78.42613	0.96023
8	207	3.678	0.03678	13.57595	0.85251	0.05954	5.99034	81.32456	1
9	208	3.679	0.03679	13.57225	0.85212	0.05972	5.96154	80.91152	0.99433
10	209	3.675	0.03675	13.58707	0.85367	0.05903	5.93301	80.61226	0.99023
11	210	3.667	0.03667	13.61679	0.85678	0.05765	5.90476	80.4039	0.98737
12	211	3.727	0.03727	13.39698	0.83377	0.068	5.87678	78.73107	0.96441
13	212	3.796	0.03796	13.15278	0.80821	0.07991	5.84906	76.93135	0.93971
14	213	3.696	0.03696	13.50966	0.84557	0.06265	5.8216	78.64778	0.96327
15	214	3.632	0.03632	13.74836	0.87056	0.05161	5.79439	79.66339	0.9772
16	215	3.67	0.0367	13.60563	0.85561	0.05816	5.76744	78.46967	0.96082
17	216	3.654	0.03654	13.66536	0.86187	0.0554	5.74074	78.44931	0.96054
18	217	3.591	0.03591	13.90574	0.88703	0.04453	5.71429	79.46139	0.97443
19	218	3.494	0.03494	14.29278	0.92755	0.02779	5.68807	81.29836	0.99964
20	219	3.515	0.03515	14.20718	0.91859	0.03141	5.6621	80.44246	0.9879
21	220	3.489	0.03489	14.31331	0.9297	0.02692	5.63636	80.67501	0.99109
22	221	3.504	0.03504	14.25189	0.92327	0.02951	5.61086	79.96534	0.98135
23	222	3.523	0.03523	14.17483	0.9152	0.03279	5.58559	79.17475	0.9705
24	223	3.511	0.03511	14.2234	0.92029	0.03072	5.56054	79.08977	0.96933
25	224	3.458	0.03458	14.44193	0.94317	0.02157	5.53571	79.94643	0.98109
26	225	3.403	0.03403	14.6759	0.96766	0.01208	5.51111	80.88053	0.99391
27	226	3.375	0.03375	14.79794	0.98043	0.00725	5.48673	81.19224	0.99818

Tratamiento de datos de corazón negro modificado con isopropóxido al 1%.



Gráfica de reflectancia (datos crudos) sin realizar el tratamiento de datos.



Gráfica de absorbancia (datos tratados con Kubelka-Munk) contra longitud de onda.



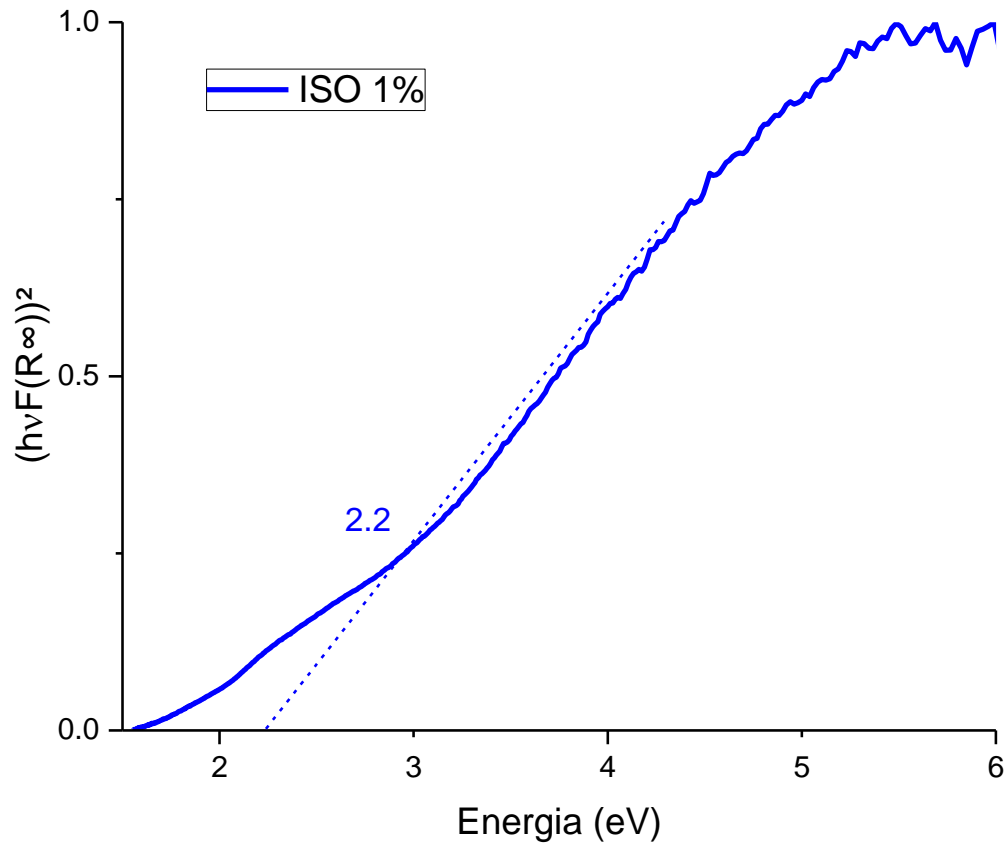


Gráfico Tauc de material modificado con isopropóxido al 1%.

ARREGLOS EXPERIMENTALES PARA PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

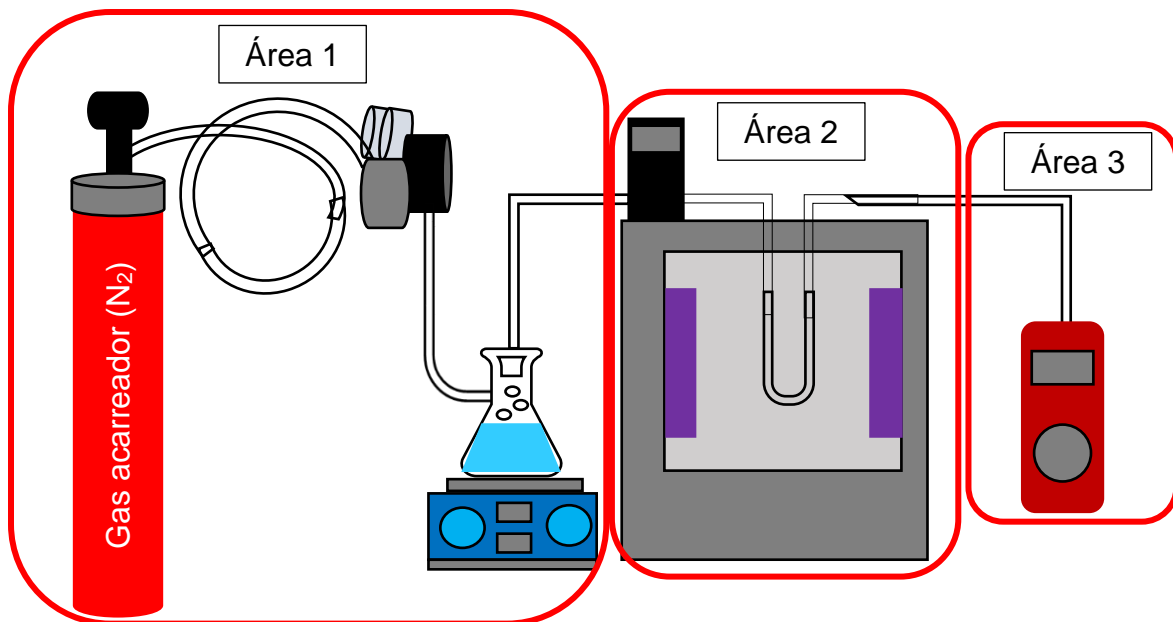


Diagrama del primer arreglo experimental para la descomposición fotocatalítica de NOx dividido por áreas.

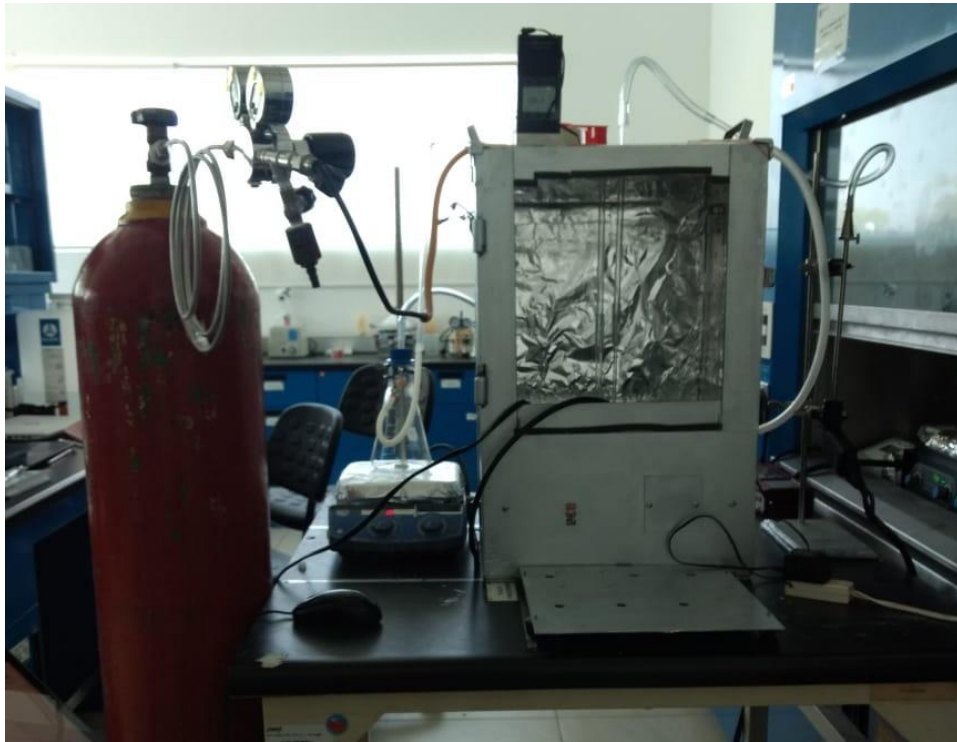


Imagen real del primer arreglo experimental utilizado para las pruebas de degradación fotocatalítica de NOx.



Imagen del detector AMPRO 2000.

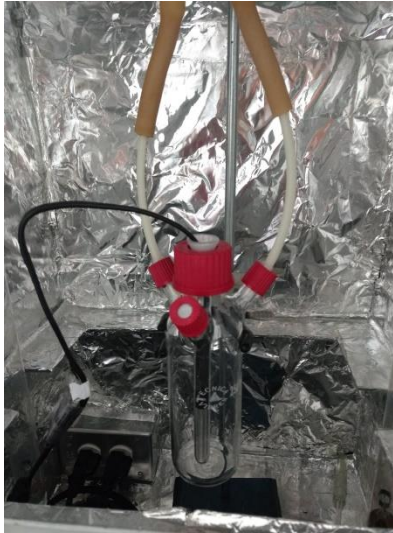
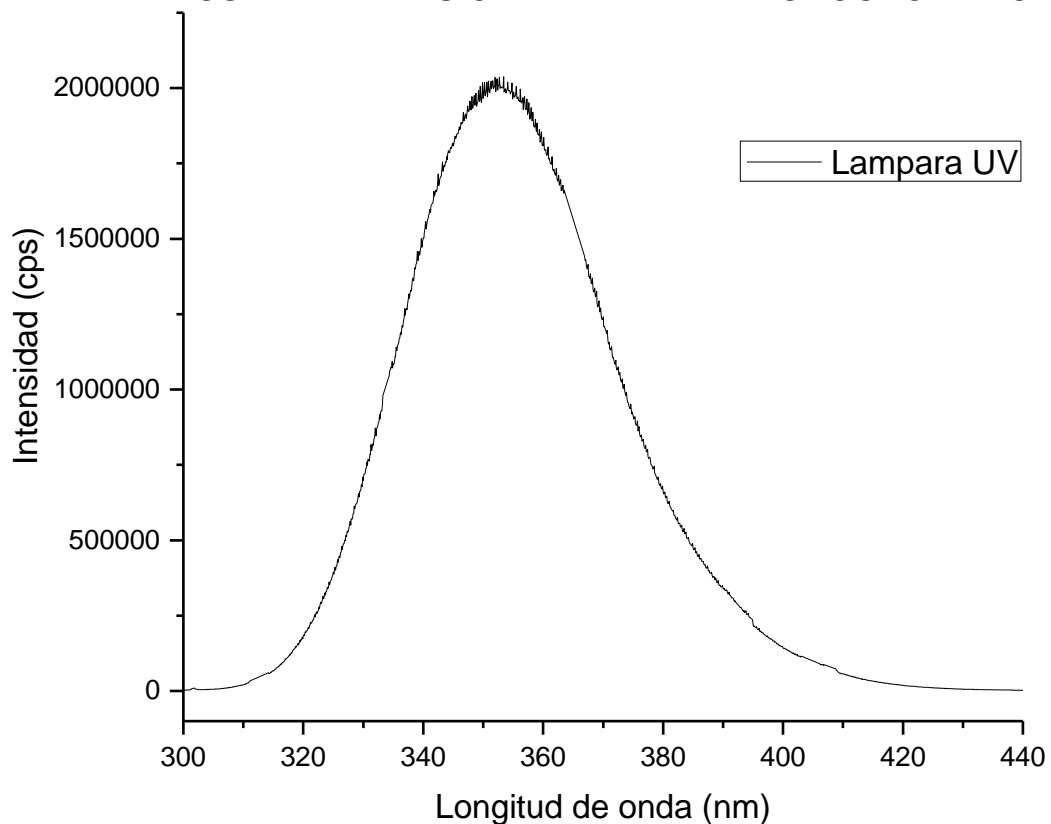


Imagen del cilindro de tres boquillas que se utilizó en el segundo arreglo experimental para las pruebas de degradación de NOx.

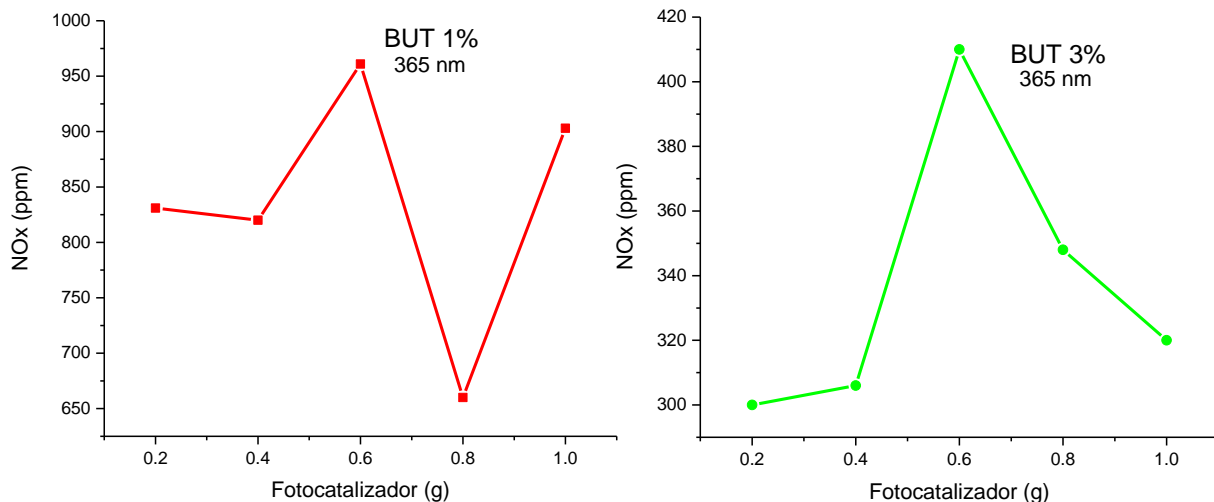
## ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA A LÁMPARA UV

El espectro de la lámpara se midió con un Espectrofluorómetro modular marca HORIBA/JOBIN YVON INC., modelo FLUOROLOG-3.

### CURVA DE EMISIÓN DE LÁMPARA MONOCROMÁTICA



Las siguientes gráficas muestra los experimentos realizados al material modificado con butóxido de titanio al 1 y 3% en peso, pero siendo sometido a la exposición de una lámpara monocromática de onda corta de 365 nm. En dichos experimentos se observó, primeramente, que en el caso del material modificado con 1% de butóxido de titanio no presenta degradación y se genera una gran cantidad de NOx presentando una concentración que va de las 650 a 1000 ppm. Mientras que en el caso del material funcionalizado con isopropóxido al 3% la gráfica muestra un comportamiento de degradación, también es importante resaltar que en este caso la generación de NOx se mantuvo con una concentración de las 330-410 ppm, a diferencia de los experimentos presentados en la figura 37 los cuales se realizaron, como ya se mencionó, con una longitud de onda de 256 nm en donde las concentraciones de NOx iban desde las 290 ppm a las 700 ppm. En los análisis de reflectancia difusa (figura 34) se presenta que el band gap óptico del material modificado con butóxido de titanio al 3% es de 2.8 eV, traducido en 442.8 nm, el cual se encuentra dentro del rango visible de la luz así que se puede inferir que la lámpara utilizada, al emitir una radiación de longitud de onda más corta con alta frecuencia y mucha energía lo cual puede indicar que el material pudo haber propiciado la degradación de NOx.



Pruebas fotocatalíticas para la descomposición de NOx utilizando corazón negro modificado con butóxido de titanio a 1, 3 y 5% en peso con exposición a una fuente de luz de 365 nm

## Bibliografía

- [1] World Health Organization, "Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease," World Health Organization, 2016.
- [2] Clear Air Institute, "La calidad del aire en América Latina: Una visión panorámica," Clear Air Institute, 2012.
- [3] OECD, "The economic consequences of outdoor air pollution," OECD, Paris, 2016.
- [4] Q. & V. D. K. R. Wu, "Selective photoreduction of nitric oxide to nitrogen by nanostructured TiO<sub>2</sub> photocatalysts: role of oxygen vacancies and iron dopant.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 22, pp. 9369-9375, 2012.
- [5] J. Lasek, Y.-H. Yu and J. C. Wu, "Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 14, pp. 29-52, 2013.
- [6] M. Chen and J.-W. Chu, "NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation on active concrete road surface—from experiment to real-scale application," *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, no. 11, pp. 1266-1272, 2011.
- [7] J. Ângelo, L. Andrade, L. M. Madeira and A. Mendes, "An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement," *Journal of environmental management*, vol. 129, pp. 522-539, 2013.
- [8] J. C. Olleros, *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> (tesis doctoral)*, Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [9] L. Lisbona, *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción (Tesis de maestría)*, Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya, 2016.
- [10] B. Kenens, *Control of noble metal photodeposition on TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalysis (PhD thesis)*, Leuven, Bélgica: KU Leuven, 2015.
- [11] M. Presas, *Comportamiento mecánico de materiales celulares de carburo de silicio (tesis doctoral)*, Madrid, España: Universidad Politécnica de Madrid, 2008.
- [12] J. C. C. Arreygue, "Fabricación y caracterización de espumas cerámicas base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas a partir de vaciado de suspensiones.," 2015.
- [13] M. Scheffler and P. Colombo, *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [14] N. Vitorino, J. C. Abrantes and J. R. Frade, "Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation," *Materials Letters*, vol. 98, pp. 120-123, 2013.
- [15] F. M. Praxedes, J. V. U. Teixeira, P. T. S. da Luz, O. J. C. Fernandez, B. A. M. Figueira and S. M. S. d. O. Araújo, "Use of industrial residues for production of cellular glasses of low environmental impact," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 6, p. 065513, 2019.
- [16] A. Pacheco, "Exploración de las condiciones óptimas de producción de cerámicos celulares mediante el reciclado de lodos de potabilización de agua," UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA, México, 2012.

- [17] K. Kabra, R. Chaudhary and R. L. Sawhney, "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, no. 24, pp. 7683-7696, 2004.
- [18] K. G. Chandrappa and T. V. Venkatesha, "Generation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticles by solution combustion method and its Zn–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite thin films for corrosion protection," *Journal of alloys and compounds*, vol. 542, pp. 68-77, 2012.
- [19] M. Estrada, M. Rivas, I. Garduño, F. Avila-Herrera, A. Cerdeira, M. I. Pavanello and M. A. Quevedo-Lopez, "Temperature dependence of the electrical characteristics up to 370 K of amorphous In-Ga-ZnO thin film transistors," *Microelectronics Reliability*, vol. 56, pp. 29-33, 2016.
- [20] W. Wu, C. Jiang and V. A. Roy, "Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 38-58, 2015.
- [21] S. W. Verbruggen, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24, pp. 64-82, 2015.
- [22] A. M. Herrera, O. Álvarez, J. Escobar, V. Moreno, O. J. A. A. M and D. Hotza, "Fabrication and characterization of alumina foams for application in radiant porous burners," *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 17, no. 2, pp. 973-987, 2012.
- [23] R. R. Zamora, F. E. Ayala, M. S. López, O. G. Barceló, R. W. Gómez, J. P. Mazariego and R. Schouwenaars, "Optimisation and analysis of the synthesis of a cellular glass-ceramic produced from water purification sludge and clay," *Applied Clay Science*, vol. 123, pp. 232-238, 2016.
- [24] M. d. I. M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken and H. J. H. Brouwers, "NO<sub>x</sub> photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, no. 3-4, pp. 245-254, 2010.
- [25] M. Pérez-Nicolás, I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández and J. I. Alvarez, "Atmospheric NO<sub>x</sub> removal: study of cement mortars with iron-and vanadium-doped TiO<sub>2</sub> as visible light–sensitive photocatalysts," *Construction and Building Materials*, vol. 149, pp. 257-271, 2017.
- [26] Y.-H. Jan, L.-Y. Lin, M. Karthik and H. Bai, "Titanium dioxide/zeolite catalytic adsorbent for the removal of NO and acetone vapors," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 59, no. 10, pp. 1186-1193, 2009.
- [27] Y.-M. Lin, Y.-H. Tseng, J.-H. Huang, C. C. Chao, C. C. Chen and I. Wang, "Photocatalytic activity for degradation of nitrogen oxides over visible light responsive titania-based photocatalysts," *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 5, pp. 1616-1621, 2006.
- [28] M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C. L. Bianchi, M. Ongaro and G. Cruciani, "TiO<sub>2</sub>–MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO<sub>x</sub> in gas phase," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, no. 1-2, pp. 130-136, 2010.
- [29] Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li and J. C. Yu, "Effect of carbon doping on the mesoporous structure of nanocrystalline titanium dioxide and its solar-light-driven photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub>," *Langmuir*, vol. 24, no. 7, pp. 3510-3516, 2008.

- [30] J. Ma, C. Wang and H. He, "Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> under UV and visible light," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 184, pp. 28-34, 2016.
- [31] Y. Hu, X. Song, S. Jiang and C. Wei, "Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO<sub>2</sub> for NO<sub>x</sub> oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt<sup>4+</sup> and surface PtO," *Chemical Engineering Journal*, vol. 274, pp. 102-112, 2015.
- [32] A. Trapalis, N. Todorova, T. Giannakopoulou, N. Boukos, T. Speliotis, D. Dimotikali and J. Yu, "TiO<sub>2</sub>/graphene composite photocatalysts for NO<sub>x</sub> removal: a comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 637-647, 2016.
- [33] SEMARNAT, "Informe de la Situación del Medio Ambiente en México," SEMARNAT, México, 2012.
- [34] C. N. d. Agua, "Manual de agua potable, diseño de plantas potabilizadoras tipo de tecnología," Comisión Nacional del Agua, México, 2007.
- [35] Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), "Ministerio de Fomento," Diciembre 2013. [Online]. Available: <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/30/lodos-de-depuradoras/143/referencias.html>. [Accessed Agosto 2019].
- [36] D. A. F., L. J. Y., D. A. A. and I. M., "Caracterização de Matérias-Primas para Reuso de Lodo de ETE em Produtos Cerâmicos," in *23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande, Brasil, 2005.
- [37] A. Valentin, "deChile.net," [Online]. Available: <http://etimologias.dechile.net/?cera.mica>. [Accessed 18 Junio 2019].
- [38] W. j. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering an introduction* 8th ed, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [39] W. D. Kinergy, *Introduction to ceramics*, New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [40] D. R. Askeland, P. P. Fulay and W. J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de materiales* 6ta edición, CENGAGE Learning, 2012.
- [41] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, New York : Springer, 2007.
- [42] E. Mari, *Los materiales cerámicos*, Buenos Aires, Argentina: Librería y Editorial Alsina, 1998.
- [43] P. Liu and G.-F. Chen, *Porous materials: processing and applications*, Elsevier, 2014.
- [44] D. Isabel, P. Nuno, A.-C. Antonio and V. Robertt, *Cellular Materials: Structural Behaviour, Modelling and Characterisation*, Aveiro: Universidade de Aveiro, 2017.
- [45] L. Gibson and M. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*, Press Syndicate of the University of Cambridge, 1999.
- [46] A. Öchsner, G. E. Murch and M. J. de Lemos, *Cellular and Porous Materials: Thermal Properties Simulation and Prediction*, John Wiley and Sons, 2008.
- [47] J. M. Buist, S. J. Grayson and W. D. Woolley, *Fire and cellular polymers*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [48] H. P. Degischer and B. Kriszt, *Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications*, Wiley-vch, 2002.



- [49] I. Duarte, N. Peixinho, A. Andrade-Campos and R. Valente, "Special issue on cellular materials," *Science and Technology of Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 1-3, 2018.
- [50] J. L. Grenestedt, "Effective elastic behavior of some models for perfect cellular solids," *International Journal of Solids and Structures* 36(10), vol. 36, no. 10, pp. 1471-1501, 1999.
- [51] J. Grenestedt, "Effective elastic behavior of some models for perfect cellular solids," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 36, no. 10, pp. 1471-1501, 1999.
- [52] X. Bian, J. Tang and Z. Li, "Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, no. 5, pp. 3347-3355, 2007.
- [53] FineWay ceramics , "Fineway Inc.," 2015. [Online]. Available: <http://finewayceramics.com/honeycomb-ceramic/>. [Accessed 8 Agosto 2019].
- [54] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler, "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1771-1789, 2006.
- [55] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, "Water purification by semiconductor photocatalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 22, no. 6, pp. 417-425, 1993.
- [56] Q. Li, S. Mahendra, D. Lyonn, L. Brunet, M. V. Liga, D. Li and P. J. J. Alvarez, "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications," *Water Research*, vol. 42, no. 18, pp. 4591-4602, 2008.
- [57] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari and D. D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 125, no. 21, pp. 331-349, 2012.
- [58] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338-344, 2001.
- [59] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341-357, 1993.
- [60] J.-M. Herrmann, "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catalysis B-Environmental* , vol. 99, no. 3-4, pp. 461-468, 2010.
- [61] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces - principles, mechanisms, and selected results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735-758, 1995.
- [62] M. Pérez-Nicolás, I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández and J. I. Alvarez, "Atmospheric NO<sub>x</sub> removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO<sub>2</sub> as visible light-sensitive photocatalysts," *Construction and Building Materials*, vol. 149, pp. 257-271, 2017.
- [63] B. Kenens, Control of Noble Metal Photodeposition on TiO<sub>2</sub> for Efficient Photocatalysis. (Tesis doctoral), Lovaina, Bélgica: KU Leuven, 2016.
- [64] S. W. Verbruggen, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement," *Journal of*



*Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24, pp. 64-82., 2015.

- [65] I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas and T. A. Albanis, "Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods.," *Water Research*, vol. 36, no. 11, pp. 2733-2742, 2002.
- [66] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 1-12, 2008.
- [67] J. Carbajo, "Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>," Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [68] A. Mazzocut, "Synthesis and Characterization of Photo-reduced Silver Nanoparticles on Zeolites Surfaces. Tesis doctoral," Universidad de Copenhagen, Dinamarca.
- [69] N. T. S. M. K. & P. S. C. Nolan, "Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts.," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 36, pp. 16151-16157, 2009.
- [70] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in solid state chemistry*, vol. 32, no. 1-2, pp. 33-177, 2004.
- [71] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959, 2007.
- [72] K. Kolasinski, *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley & Sons., John Wiley & Sons., 2012.
- [73] G. Rothenberger, D. Fitzmaurice and M. Gratzel, "Spectroscopy of conduction-band electrons in transparent metal-oxide semiconductor-films - optical determination of the flat-band potential of colloidal titanium-dioxide films.," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 14, pp. 5983-5986, 1992.
- [74] Y. Hu, H. L. Tsai and C. L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles.," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 5, pp. 691-696, 2003.
- [75] S. Devahasdin, C. Fan, K. Li and D. H. Chen, "TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics," *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 156, no. 1-3, pp. 161-170, 2003.
- [76] Y. Hu, X. Song, S. Jiang and C. Wei, "Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO<sub>2</sub> for NO<sub>x</sub> oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt<sup>4+</sup> and surface PtO," *Chemical Engineering Journal*, vol. 274, pp. 102-112, 2015.
- [77] M. Hassan, L. Mohammad, S. Asadi, H. Dylla and S. Cooper, "Sustainable photocatalytic asphalt pavements for mitigation of nitrogen oxide and sulfur dioxide vehicle emissions," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 365-371, 2013.
- [78] Y. Zhao, J. Han, Y. Shao and Y. Feng, "Simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas based on TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation," *Environ. Technol.*, vol. 30, no. 14, pp. 1555-1563, 2009.

- [79] T. Tytgat, B. Hauchecorne, A. M. Abakumov, M. Smits, S. W. Verbruggen and S. Lenaerts, "Photocatalytic process optimisation for ethylene oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 494-500, 2012.
- [80] N. Bouazza, M. A. Lillo-Ródenas and A. Linares-Solano, "Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO<sub>2</sub> for the oxidation of propene at low concentration," *Appl. Catal. B*, vol. 77, no. 3-4, pp. 284-293, 2008.
- [81] S.-y. Lu, Q.-l. Wang, A. G. Buekens, J.-h. Yan, X.-d. Li and K.-f. Cen, "Photocatalytic decomposition of gaseous 1,2-dichlorobenzene on TiO<sub>2</sub> films: effect of ozone addition," *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 233-240, 2012.
- [82] B. Sánchez, A. I. Cardona, J. Peral and M. I. Litter, "Sánchez, B., Cardona, A. I., Peral, J., & Litter, M. I. (2004). Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea.," CIEMAT, Madrid., Madrid, 2004.
- [83] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C*, vol. 13, no. 3, pp. 169-189, 2012.
- [84] E. Beyers, E. Biermans, S. Ribbens, K. De Witte, M. Mertens, V. Meynen, B. S., G. Van Tendeloo, E. F. Vansant and P. Cool, "Combined TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 3, pp. 515-524, 2009.
- [85] E. Otsuka, K. Kurumada, A. Suzuki, S. Matsuzawa and K. Takeuchi, "An application of transparent mesoporous bulk silica to a titanium dioxide photocatalyst with adsorption and decomposition functions," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, no. 1, pp. 71-78, 2008.
- [86] M. Noorjahan, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam and P. Boule, "A novel and efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 combinate thin film," *Appl. Catal. B*, vol. 47, no. 3, pp. 209-213, 2004.
- [87] Y. Xu and C. H. Langford, "Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 16, pp. 3115-3121, 1997.
- [88] R. Leary and A. Westwood, "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Carbon*, vol. 49, no. 3, pp. 741-772, 2011.
- [89] C. H. Ao and S.-C. Lee, "Combination effect of activated carbon with TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level," *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 161, no. 2-3, pp. 131-140, 2004.
- [90] C. H. Ao and S. C. Lee, "Enhancement effect of TiO<sub>2</sub> immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, no. 3, pp. 191-205, 2003.
- [91] Y. Zhang, Z. R. Tang, X. Fu and Y. J. Xu, "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO<sub>2</sub>-graphene truly different from other TiO<sub>2</sub>-carbon composite materials?," *ACS nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7303-7314, 2010.
- [92] R. R. Zamora, F. E. Ayala, M. S. López, O. G. Barceló, R. W. Gómez, J. P. Mazariego and R. Schouwenaars, "Optimisation and analysis of the synthesis of a cellular glass-ceramic produced from water purification sludge and clay," *Applied Clay Science*, vol. 123, pp. 232-238, 2016.

- [93] T. J. Kim, J.-H. Kim and G. Seo, "Physico-chemical state of titania impregnated on MCM-41 mesoporous material upon liquid-phase reaction of titanium alkoxide," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 275-282, 2001.
- [94] J. Přeč, D. Vitvarová, L. Lupínková, M. Kubů and J. Čejka, "Titanium impregnated borosilicate zeolites for epoxidation catalysis," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 212, pp. 28-34, 2015.
- [95] R. M. Ramli, C. F. Kait and A. A. Omar, "Remediation of DIPA contaminated wastewater using visible light active bimetallic Cu-Fe/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst," *Procedia engineering*, vol. 148, pp. 508-515, 2016.
- [96] J. C. Contreras-Ruiz, S. Martínez-Gallegos, E. Ordoñez, J. C. González-Juárez and J. L. García-Rivas, "Synthesis of Hydroxide-TiO<sub>2</sub> Compounds with Photocatalytic Activity for Degradation of Phenol.," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 3, pp. 1658-16, 2017.
- [97] M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C. Bianchi, M. Ongaro and G. Cruciani, "TiO<sub>2</sub>-MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO<sub>x</sub> in gas phase," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, no. 1-2, pp. 130-136, 2010.
- [98] L. R. Summerlin, C. L. Borgford and J. B. Ealy, *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers (Vol. 2)*, Washington D.C: American Chemical Society, 1987.
- [99] D. Kumar, M. S. Chen and D. W. Goodman, "Characterization of ultra-thin TiO<sub>2</sub> films grown on Mo(112)," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, p. 1475-1479, 2006.
- [100] M. M. Mian, G. Liu, B. Yousaf, B. Fu, R. Ahmed, Q. Abbas, M. A. Munir and L. Ruijia, "One-step synthesis of N-doped metal/biochar composite using NH<sub>3</sub>-ambiance pyrolysis for efficient degradation and mineralization of Methylene Blue," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 78, pp. 29-41, 2019.
- [101] V. Bukauskas, S. Kaciulis, A. Mezzi, A. Mironas, G. Niaura, M. Rudzikas, I. Šimkienė and A. Šetkus, "Effect of substrate temperature on the arrangement of ultra-thin TiO<sub>2</sub> films grown by a dc-magnetron sputtering deposition.," *Thin Solid Films*, vol. 585, p. 5-12, 2015.
- [102] D. G. Calatayud, M. Rodríguez, B. Gallego, D. Fernández Hevia and T. Jardiel, "Preparación de materiales fotocatalizadores basados en Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> dopados con metales de transición.," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 51, no. 1, pp. 55-60, 2012.
- [103] J. Zhou, M. Takeuchi, X. S. Zhao, A. K. Ray and M. Anpo, "Photocatalytic Decomposition of Formic Acid Under Visible Light Irradiation Over V-ion-implanted TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts Prepared on Quartz Substrate by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Method," *Catalysis Letters*, vol. 106, no. 1-2, pp. 67-70, 2006.
- [104] M. Anpo and M. Takeuchi, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation," *Journal of Catalysis*, vol. 216, no. 1-2, pp. 505-516, 2003.
- [105] T. S. Moss, G. J. Burrell and B. Ellis, *Semiconductor opto-electronics*. Butterworth-Heinemann., England: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [106] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska and T. Bein, "Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 9487-9558, 2014.

- [107] A. K. Chakraborty, "DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region," *Thermochimica Acta*, vol. 398, no. 1-2, pp. 203-209, 2003.
- [108] O. Castelein, B. Soulestin, J. Bonnet and P. Blanchart, "Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J. P., & Blanchart, P. (2001). The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material.," *Ceramics International*, vol. 27, no. 5, pp. 517-522, 2001.
- [109] I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, "Mullite for structural, electronic, and optical applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 10, pp. 2343-2358, 1991.
- [110] O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet and P. Blanchart, "The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material," *Ceramics International*, vol. 27, no. 5, pp. 517-522, 2001.
- [111] M. Inguanzo, A. Dominguez, J. A. Menéndez, C. G. Blanco and J. J. Pis, "On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, no. 1, pp. 209-222, 2002.
- [112] M. K. Hossain, V. Strezov and P. F. Nelson, "Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, no. 1-2, pp. 442-446, 2009.
- [113] T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel and H. Bockhorn, "Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges," *Fuel*, vol. 86, no. 10-11, pp. 1498-1508, 2006.
- [114] J. Yang, T. Mori and M. Kuwabara, "Mechanism of carbothermic reduction of hematite in hematite-carbon composite pellets," *ISIJ international*, vol. 47, no. 10, pp. 1394-1400, 2007.
- [115] L. Gredmaier, C. J. Banks and R. B. Pearce, "Calcium and sulphur distribution in fired clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray fluorescence mapping," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 12, pp. 4477-4486, 2011.
- [116] K. J. D. MacKenzie and C. M. Cardile, "A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of black coring phenomena in clay-based ceramic materials," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 6, pp. 2937-2942., 1990.
- [117] E.-A. F., R.-Z. R.M., G.-B. O. and S. R., "Novel self-foaming cellular composites produced from recycled water potabilisation sludge," *n: Marquis F. (eds) Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing. Springer, Cham*, 2013.
- [118] R. Rodríguez, S. Jiménez-Sandoval, M. Estevez and S. Vargas, "Defect-induced luminescence in Co(II)-doped anatase  $\text{TiO}_2$  prepared by the sol-gel method," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 351, no. 2, pp. 167-172, 2005.
- [119] R. M. Ramli, C. F. Kait and A. A. Omar, "Remediation of DIPA contaminated wastewater using visible light active bimetallic Cu-Fe/ $\text{TiO}_2$  Photocatalyst," *Procedia engineering*, vol. 148, pp. 508-515, 2016.