



S.E.P

S.E.S.T.N.M

Tec.N.M

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE UN COMPOSITO  
CARBÓN-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> PARA LA FOTODEGRADACIÓN  
DE FENOL**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:  
YOSELIN LARA LÓPEZ  
No. CONTROL 0528M1032**

**ASESOR INTERNO:  
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

**ASESOR EXTERNO:  
DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL**

Metepec, Estado de México, Diciembre de 2016

---

## AGRADECIMIENTOS

Al departamento de Posgrado del Instituto Tecnológico de Toluca (ITT) por las facilidades prestadas en la realización de ésta investigación mediante el proyecto DGEST 5894.16 “Síntesis y caracterización de los nanocompositos Carbón-ZnO/Ag y MCM-41-TiO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub>”. Responsable: Dra. Genoveva García Rosales.

Al departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación, mediante el proyecto CB-504 “Estudio de la degradación de residuos industriales de ensayos no destructivos por radiocatálisis”. Responsable: Dr. Jaime Jiménez Becerril.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mi formación como Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental

A la Dra. Genoveva y al Dr. Jaime por su apoyo, paciencia para la dirección de este trabajo, pero sobre todo por los consejos y confianza que me brindaron.

Gracias también a la Q. Irma por ser parte de la base de mi formación profesional, a mis amigas Evelyn y Lupita por compartir bellos momentos conmigo, por su apoyo incondicional, pero sobre todo por su amistad y a mis compañeros becarios del ININ (Janette, Mariela, Dayra, Sonia, Cesar y Erick) por hacer de cada día una aventura rompiendo con la rutina.

---

---

## DEDICATORIAS

A mi madre por darme la vida, el tesoro más preciado del mundo, por estar siempre a mi lado, confiando en mi criterio y apoyando todas mis decisiones, por consolarme en los momentos más difíciles, por ser uno de los pilares más importante de mi vida. A mi padre por sus consejos por su orientación, por su cariño.

A mi hermana y a su esposo (Gianelli y Heriberto) por tenerme paciencia en mis momentos más grandes de frustración, a ti EMANUEL por enseñarme que con tan solo una mirada o una sonrisa se puede expresar el más grande de los sentimientos, el amor, gracias por todo tus abrazos que día a día me reconfortan, gracias mi niño por llegar a mi vida hace dos años justo cuando comenzaba una nueva etapa. A ti pequeño angelito que estas por llegar gracias por permitirme ser desde este momento parte de tu vida.

A ti hermano por ser el otro pilar fundamental en mi desarrollo como persona, sin tu apoyo en las primeras etapas de formación académica no hubiese logrado concluir una etapa más, a su esposa Claudia, por hacerme sentir que siempre puedo contar con ella y por sus palabras de aliento, a ti MIGUELITO que con tan solo tu presencia se llena de luz mi entorno gris, gracias por existir mi niño.

A mis abuelos Ignacio, Ofelia y Josefina por el cariño que me han brindado, por sus enseñanzas y consejos, a ti abuelo Dolores porque aunque ya no te encuentras físicamente sé que siempre estas con migo, a mi tía Cecilia y mi primo Nacho por su confianza y apoyo incondicional.

Pero sobre todo esta tesis se la dedico a Dios quien me ha guiado por el buen camino, por darme fuerza para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

---

## RESUMEN

Debido al incremento en la contaminación del agua por compuestos orgánicos se ha generado el interés por el desarrollo de tecnologías que ayuden a la remediación de ésta, entre las cuales se encuentran los procesos de oxidación avanzada. Uno de ellos es la fotocatalisis heterogénea, que consiste en activar un semiconductor por medio de fotones y generar radicales libres, que promuevan la oxidación de los compuestos orgánicos. El principal semiconductor estudiado ha sido la titania ( $\text{TiO}_2$ ); sin embargo, solo funciona con fotones del espectro ultravioleta. Por ello, con el objeto de incrementar la actividad fotocatalítica de la titania, se ha modificado con diversos materiales. Una modificación puede ser con metales de transición que favorezcan la absorción de luz visible, o bien, combinando con otros óxidos. Un problema adicional es que al tratarse de polvos, dificulta la separación del semiconductor de la solución acuosa. Para facilitar este proceso se han estudiado materiales que sirvan como soporte de semiconductores.

El objetivo de esta investigación fue sintetizar partículas de titania y modificarlas con ceria ( $\text{CeO}_2$ ), y usar como soporte carbón obtenido a través de la pirólisis de la cáscara de naranja, determinar sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas y superficiales, así como su actividad fotocatalítica para la fotodegradación de fenol.

Se sintetizaron de seis materiales, partículas de titania, partículas de ceria y partículas titania-ceria, las cuales fueron soportadas en carbón proveniente de la pirólisis de la cáscara de naranja; con fines de comparación se preparó la titania comercial (Degussa P25) soportada en carbón.

Por microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó que se obtuvieron partículas esféricas nanométricas y con el análisis semicuantitativo por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se corroboró la presencia de titanio y cerio en las muestras. Por difracción de rayos X (DRX) se observó que en las partículas de titania se encuentra en mayor proporción la fase rutilo, mientras que para las partículas de ceria se observó la fase cerianita. Cuando estas partículas son

soportadas en el carbón, no fue posible observar las fases cristalinas de titania y ceria debido a que se encuentran en menor proporción con respecto al carbón. Por espectroscopia infrarroja (FTIR) fue posible identificar las bandas características a vibraciones de los enlaces del metal y el oxígeno (O-Ti y O-Ce). Mediante el análisis de fisisorción de nitrógeno se observó que los materiales presentan un isoterma tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la cual se refiere a materiales con un tamaño promedio de poro de 2-50 nm; mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se determinó que el material formado por las partículas de titania y ceria soportadas en carbón presenta un área específica superficial de  $313.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y una mayor eficiencia en la fotodegradación de fenol con respecto a los demás materiales, debido a que la ceria captura con eficiencia los electrones y huecos fotogenerados, que inhiben la recombinación, por otro lado las partículas de titania y ceria se encuentran dispersas en la superficie del carbón, incrementando el área superficial lo que proporciona sitios activos más accesibles.

## **ABSTRACT**

The interest in the development of new technologies for remediation of water pollution has been increased due to the deterioration of water quality. Heterogeneous photocatalysis consists of activating a semiconductor by means of photons and generating free radicals, which ones promote the oxidation of organic compounds. The main semiconductor that has been studied is titania ( $\text{TiO}_2$ ), however, it only works with photons of the ultraviolet spectrum. Therefore, in order to increase the photocatalytic activity of titania, it has been modified with various materials. Modifications could be with transition metals, to favor the absorption of visible light, or by combining with other oxides. An additional problem is the use of powders during the treatment, and it is difficult the separation of the semiconductor from the aqueous solution. In order to facilitate this separation, the semiconductor could be supported.

The aim of this research was to synthesize particles of titania and modify them with ceria ( $\text{CeO}_2$ ) particles, and supported on carbon that was obtained by pyrolysis of the orange peel, and observe their physicochemical, morphological and surface properties, as well as, to evaluate their photocatalytic activity in phenol degradation. Titania particles, ceria particles, and titania-ceria particles were synthesized, which were supported on carbon by pyrolysis of orange peel, and a sample of commercial titania (Degussa P25) was synthesized to compare the behavior of the synthesized supported materials.

Scanning electron microscopy (SEM) images showed nanometrical spherical particles for all materials and the presence of titanium and cerium was detected by energy-dispersive spectroscopy (EDS). X-ray diffraction (XRD) shows that in the titania particles the rutile phase was in higher proportion than anatase phase, whereas cerianite phase was detected for ceria particles; however, the corresponding crystalline phases were not identified when these particles were supported in the carbon, that was obtained as amorphous carbon. By infrared spectroscopy (FTIR), it was possible to identify characteristics bands of vibrations of the metal and oxygen bonds (O-Ti and O-Ce). By nitrogen physisorption it was observed that the materials

present a type IV isotherm according to the IUPAC classification, which refers to materials with an average pore size of 2-50 nm; by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, it was determined that the material formed by the carbon-supported titania and ceria particles has a surface area of  $313.2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  and a higher efficiency in phenol photodegradation with respect to the other materials, because ceria efficiently captures electrons and photogenerated voids, which inhibit recombination, on the other hand the particles of titania and ceria are dispersed on the surface of the carbon, increasing the surface area which provides active sites.

---



---

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

	PÁG
<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vi
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. FUNDAMENTOS</b> .....	3
1.1 Contaminación del agua.....	3
1.2 El fenol como contaminante del agua .....	4
1.2.1 Métodos de tratamiento para la eliminación de fenol .....	6
1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).....	10
1.3.1 Fotocatálisis heterogénea .....	11
1.4 Materiales semiconductores fotocatalíticos .....	14
1.4.1 Titania (TiO <sub>2</sub> ) y Ceria (CeO <sub>2</sub> ) como materiales fotocatalíticos.....	15
1.4.2 Síntesis de materiales semiconductores .....	17
1.5 Materiales semiconductores soportados .....	18
1.5.1 Obtención del carbón a partir de la cáscara de naranja .....	19
1.5.2 Proceso de pirólisis para la obtención del carbón .....	20
1.6 Técnicas de caracterización .....	20
1.6.1 Análisis termogravimétrico (ATG).....	21
1.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	21
1.6.3 Difracción de Rayos X (DRX) .....	22
1.6.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	22
1.6.5 Área superficial específica mediante el método de Brunauer- Emmett- Teller (BET) .....	23

<b>2. METODOLOGÍA</b> .....	24
2.1 Acondicionamiento de la cáscara de naranja .....	25
2.1.1 Proceso de pirólisis de la cáscara de naranja para la obtención del carbón ....	25
2.2 Síntesis de partículas de titania (TiO <sub>2</sub> ), ceria (CeO <sub>2</sub> ) y titania-ceria (TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> ) sin soporte.....	26
2.3 Síntesis de partículas de titania (TiO <sub>2</sub> ), ceria (CeO <sub>2</sub> ) y titania-ceria (TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> ) soportadas en carbón .....	27
2.4 Caracterización de los materiales .....	28
2.4.1 Caracterización fisicoquímica y morfológica.....	28
2.4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	28
2.4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	29
2.4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	29
2.4.2 Caracterización de superficie .....	29
2.4.2.1 Área superficial específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	29
2.5 Fotodegradación de fenol.....	30
2.5.1 Determinación de fenol.....	30
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	31
3.1 Análisis Termogravimétrico (ATG) .....	31
3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	32
3.3 Difracción de Rayos X (DRX) .....	38
3.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	41
3.5 Área superficial específica mediante el método de Brunauer - Emmett - Teller (BET).....	47
3.6 Fotodegradación de fenol.....	51
<b>4. CLUSIONES</b> .....	62
<b>5. FUENTES CONSULTADAS</b> .....	63

---



---

**ÍNDICE DE TABLAS**

	PÁG
Tabla 1.1 Propiedades del fenol.....	4
Tabla 1.2 Usos y fuentes del fenol .....	5
Tabla 1.3 Potencial redox de algunos agentes.....	10
Tabla 1.4 Ventajas y desventajas del método de sol-gel .....	18
Tabla 1.5 Clasificación de los procesos de pirólisis .....	20
Tabla 3.1 Área superficial específica (BET) .....	48
Tabla 3.2 Capacidad máxima de sorción para fenol (30 mg/L) .....	54
Tabla 3.3 Capacidad máxima de sorción para fenol (50 mg/L) .....	56

**ÍNDICE DE FIGURAS**

	PÁG
Figura 1.1 Estructura del fenol .....	4
Figura 1.2 Mecanismo de fotodegradación del fenol.....	9
Figura 1.3 Esquema del proceso de fotocatalisis .....	12
Figura 1.4 Valores de Eg de semiconductores.....	14
Figura 1.5 Estructura cristalina del TiO <sub>2</sub> .....	16
Figura 1.6 Estructura cristalina del CeO <sub>2</sub> .....	17
Figura 2.1 Diagrama de bloques del desarrollo experimental .....	24
Figura 2.2 Esquema del proceso de pirólisis.....	26
Figura 3.1 Diagrama de TGA del material CN.....	31
Figura 3.2 Morfología de A) CN y C) Carbón .....	32
Figura 3.3 Morfología de los materiales P-Ti, P-Ce y P-Ti-Ce.....	33
Figura 3.4 Morfología del material C-Ti <sub>P25</sub> y mapeo de su composición.....	34
Figura 3.5 Morfología del material C-Ti, mapeo de su composición.....	35
Figura 3.6 Morfología del material C-Ce, mapeo de su composición .....	36
Figura 3.7 Morfología del material C-Ti Ce, mapeo de su composición .....	37
Figura 3.8 Difractograma de los materiales CeO <sub>2</sub> comercial, TiO <sub>2</sub> Degussa P25, P-Ti, P-Ce y P-Ti-Ce .....	39

---

Figura 3.9 Difractograma de los material C-Ti <sub>P25</sub> ; C-Ti, C-Ce y C-Ti-Ce .....	40
Figura 3.10 Espectro de FTIR del material CN.....	41
Figura 3.11 Espectro de FTIR del carbón .....	42
Figura 3.12 Espectro de FTIR de los materiales P-Ti, P-Ce y P-Ti-Ce.....	44
Figura 3.13 Espectro de FTIR de los composito C-Ti <sub>P25</sub> , C-Ti y C-Ce.....	45
Figura 3.14 Espectros de FTIR en el intervalo de 580 a 520 cm <sup>-1</sup> de los materiales compuestos.....	46
Figura 3.15 Isotermas de sorción-desorción de N <sub>2</sub> de los materiales P-Ti, P-Ce, P-Ti-Ce y carbón .....	49
Figura 3.16 Isotermas de sorción-desorción de N <sub>2</sub> de los materiales C-Ti <sub>P25</sub> , C-Ti, C-Ce y C-Ti-Ce.....	50
Figura 3.17 Espectro de UV-vis del fenol .....	51
Figura 3.18 Curva de calibración del fenol .....	52
Figura 3.19 Concentración de fenol en el remanente después de la etapa de estabilización (C <sub>0</sub> = 30 mg/L).....	53
Figura 3.20 Concentración de fenol en el remanente después de la etapa de estabilización (C <sub>0</sub> = 50 mg/L).....	55
Figura 3.21 Fotodegradación de fenol (C <sub>0</sub> = 30 mg/L) sin materiales soportados.....	57
Figura 3.22 Fotodegradación de fenol (C <sub>0</sub> = 30 mg/L) con materiales soportados ....	58
Figura 3.23 Fotodegradación de fenol (C <sub>0</sub> = 50 mg/L) sin materiales soportados.....	59
Figura 3.24 Fotodegradación de fenol (C <sub>0</sub> = 50 mg/L) con materiales soportados ....	60

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los problemas ambientales son un tema de interés tanto social como científico, debido a que afecta a la sanidad y la economía. La emisión de sustancias contaminantes es un problema que debe resolverse, tal es el caso del fenol, el cual se encuentra en aguas residuales de algunas industrias dedicadas a la manufacturación de productos, como resinas petroquímicas, pintura, textiles, refinación de petróleo, alimentos, productos químicos fotográficos, farmacéuticos, antioxidantes y agentes aromatizantes.

Debido a que el fenol es considerado altamente tóxico y poco biodegradable [1], además de ser conocido como cancerígeno aún en bajas concentraciones [2], se han desarrollado técnicas para su remoción y/o eliminación [3], como por ejemplo la adsorción [4-7], bioadsorción [8], además de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), entre las que se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que ha resultado ser una alternativa versátil, económica y eficiente para el tratamiento de fenol en fase acuosa [9].

La fotocatalisis heterogénea a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [10], consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación y catalizadores o semiconductores con el objeto de formar radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes.

Entre los diferentes semiconductores empleados en la fotocatalisis heterogénea debido a su estabilidad química, ausencia de toxicidad y costo relativamente bajo [11] se encuentra la titania ( $\text{TiO}_2$ ) y la ceria ( $\text{CeO}_2$ ), en estudios recientes se ha observado que estos materiales al estar juntos aumentan su actividad fotocatalítica, sin embargo al ser polvos su manipulación después del proceso de fotocatalisis resulta difícil.

Por ello, se han investigado materiales semiconductores soportados para facilitar el proceso de separación del sólido de la fase líquida. Entre los materiales estudiados

se encuentra el carbón, que se puede obtener a partir del proceso de pirólisis utilizando residuos orgánicos y de esta manera se les da valor agregado. Dentro de los residuos empleados para la obtención de carbón se encuentra la cáscara de naranja, es por ello que este trabajo tiene como principal propósito obtener partículas de titania-ceria soportadas en carbón y determinar su actividad fotocatalítica en la degradación de fenol.

En el primer capítulo se presentan los fundamentos acerca de la contaminación del agua por fenol, la fotocatalisis heterogénea como método para su tratamiento, el óxido de titanio y el óxido de cerio como materiales semiconductores, la obtención de carbón a partir de la cáscara de naranja, así como una descripción de las técnicas de caracterización empleadas para el conocimiento de las fases cristalinas, morfología y comportamiento térmico de la cáscara de naranja.

En el capítulo dos, se describe la metodología, para la obtención de los siete materiales: carbón, partículas de titania, ceria y titania-ceria sin soporte y soportados, su caracterización morfológica y superficial, así como los estudios de fotocatalisis realizados para evaluar la capacidad de degradación del fenol. En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del carbón, de las partículas de titania, ceria, titania-ceria sin soporte y soportadas en el carbón, así como los resultados de fotodegradación realizados. Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones.

## **1. FUNDAMENTOS**

### **1.1 Contaminación del agua**

El agua es un elemento esencial para la vida ya que es parte fundamental del equilibrio y evolución de los ecosistemas naturales, debido a su intervención en la mayor parte de los procesos relacionados con la transformación de la superficie de la tierra y del clima, además de apuntalar el desarrollo económico y social del hombre, sin embargo el constante crecimiento de la población y la aceleración en la industrialización han traído como consecuencia el uso inmoderado de este líquido vital y por lo tanto su severa contaminación.

La contaminación de los cuerpos de agua (ríos, lagos, océanos y mantos freáticos) ocurre cuando agentes ajenos a esta (contaminante) son vertidos directa o indirectamente, afectando la flora y fauna de los ecosistemas presentes.

La contaminación del agua se puede dar de forma natural o antropogénica, siendo esta última la de mayor impacto. Los contaminantes se pueden clasificar como físicos, biológicos y químicos, a su vez estos últimos se clasifican como inorgánicos y orgánicos.

Dentro de los contaminantes químicos orgánicos se encuentra el fenol, el cual es considerado como un importante contaminante debido a su persistencia en el ambiente, su efecto tóxico y cancerígeno [12]. Es empleado como materia prima en industrias para la producción de resinas, nailon, plastificantes, antioxidantes, aditivos de aceite, plaguicidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biosidas, entre otros [13].

Debido a su elevada toxicidad y persistencia, el fenol está clasificado por la EPA como un contaminante prioritario y se encuentra dentro de las cincuenta sustancias más peligrosas para la salud y la vida.

## 1.2 El fenol como contaminante del agua

El fenol es un compuesto hidroxilado aromático, en el que, el grupo hidroxilo está directamente unido al anillo aromático [14] (Figura 1.1).

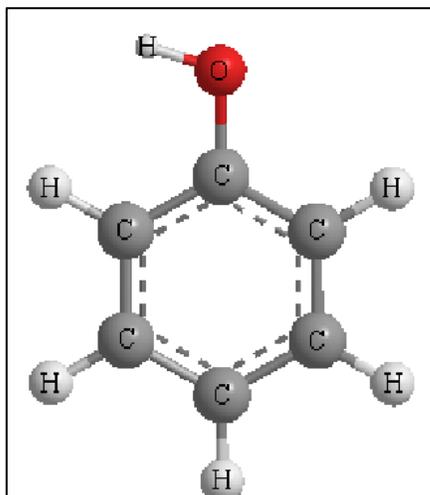


Figura 1.1 Estructura del fenol.

En la tabla 1.1 se presentan sus propiedades físicas y químicas, en la cual se puede observar que el fenol es completamente soluble en el agua hasta una concentración de 87 g/L, lo cual lo hace un contaminante fácil de encontrar en solución acuosa.

Tabla 1.1 Propiedades del fenol [15].

Punto de fusión	40.9 °C
Punto de ebullición	181.8 °C
Densidad relativa a 20°C	1.05 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad en agua a 25 °C	87 g/L

El fenol se encuentra de forma natural formando parte de algunos alimentos y del alquitrán de la hulla, se ha detectado en desperdicios de animales y humanos. También se presenta en la quema de bosques. Sin embargo, el incremento de los niveles se debe en mayor cantidad a las actividades antropogénicas debido a que se usa como materia prima. En la tabla 1.2 se presentan los principales usos y fuentes de contaminantes por fenol.

Tabla 1.2 Usos y fuentes del fenol [16].

<b>Usos del fenol</b>	<b>Fuentes que generan contaminación por fenol</b>
Producción de resinas fenólicas.	Quema de madera, plásticos y cigarrillos.
Producción de caprolactama (Nailon).	Combustión de automóviles.
Producción de bisfenol.	Derrames de fenol accidentales.
Industria maderera, construcción y automotriz.	Aguas residuales de fuentes industriales como resinas, plásticos, fibras, adhesivos, hierro, acero, aluminio, piel, caucho y fuentes de producción de combustibles sintéticos.
Producción de anilina, alquil fenoles y xilenos.	La molienda de pulpa de papel y plantas de tratamiento de madera.
Producción de productos de limpieza de baños, pisos y drenajes.	Desinfectantes y preparaciones medicinales.
Bactericidas, fungicidas, y desinfectantes, antisépticos y anestésicos.	Sitios de desecho y tierras de relleno.

Debido a su toxicidad el fenol es considerado como cancerígeno [17] además de ser un contaminante prioritario ya que la ingestión de un gramo de fenol puede producir debilidad muscular, temblores, pérdida de coordinación, parálisis, convulsiones, coma e incluso la muerte [18], además puede ser absorbido rápidamente a través de la piel.

Debido a los efectos nocivos que causa, en México la norma NOM-127-SSA1-1994, establece como límite máximo permisible una concentración de fenol o de compuestos fenólicos de 0.001 mg/L en referencia a su concentración total en el agua para uso y consumo humano, mientras que la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos establece límites de 0.1 mg/L de fenol en aguas residuales.

La reactividad química del fenol es atribuida a su grupo fenilo, que reacciona con bases y en ocasiones con algunos ácidos, esta propiedad hace que el fenol en el ambiente reaccione con otros compuestos y de esta manera su estructura sea fácilmente alterada, convirtiéndolo en un compuesto más complejo, de difícil degradación y altamente contaminante por lo que puede formar sales como los fenolatos, o bien si el agua que contiene fenol se clora, aumenta su potencial tóxico ya que forman clorofenoles. Por lo que se han desarrollado técnicas de tratamiento que permitan minimizar o destruir en su totalidad al fenol.

### 1.2.1 Métodos de tratamiento para la eliminación de fenol

Dentro de las técnicas de tratamientos de efluentes fenólicos se pueden distinguir dos tipos de métodos, los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la adsorción en materiales porosos y extracción con solventes y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación ya sea biológica, electroquímica o químicamente.

Trabajos de investigación realizados en procesos que involucran la oxidación química del fenol muestran que pueden incrementar los niveles de biodegradabilidad [19-22], por lo que en los últimos años se ha producido una rápida evolución en el desarrollo de procesos alternativos más eficientes para la protección ambiental basados en la destrucción química de los contaminantes. Estos procesos reciben el nombre de Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

Los POA's han presentado mayor eficiencia, ya que no solo son capaces de reducir la concentración de fenol por ejemplo Babuponnusami y Muthukumar [23] en su trabajo compararon la eficiencia de degradación de fenol mediante Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton y foto-electro-Fenton, observando que la combinación de irradiación UV y la electrolisis con el reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ) presentan mayor rendimiento de degradación, Yehia [24] estudió el efecto que tienen las partículas de hierro cero valente,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la irradiación ultrasonido en el proceso Fenton para degradar fenol.

Nickheslat [25] estudió la degradación de fenol empleando titania ( $\text{TiO}_2$ ) bajo radiación ultravioleta observando que la eficiencia fue del 60% a pH alrededor de 3, mientras que para soluciones a un pH de 11 la eficiencia fue del 30%.

Por otro lado Gar y Tawfik [26] obtuvieron una eficiencia del 94.5%, después de 150 minutos de irradiar una solución de fenol en presencia de  $\text{TiO}_2$ , cuya concentración inicial fue de 100 mg/L y observaron que el pH óptimo para llevar a cabo la reacción fue de 5.2. Prabha y Lathasree [27], observaron que el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis está en un intervalo de 3-5 para la degradación del 100% de fenol con una concentración inicial de 50 mg/L después de 70 min de irradiación a una longitud de onda de 254 nm.

Suzuki [28] en su estudio observó una eficiencia del 100% en la degradación de fenol cuya concentración inicial fue de 50 mg/L, después de 120 minutos de irradiación. Dobrosz-Gómez [29] reportó una eficiencia del 89.6% después de 120 minutos de

irradiar una solución con concentración de 20 mg /L a un pH 5, empleando 0.5 g/L de  $\text{TiO}_2$  como catalizador.

Con el objetivo de mejorar la eficiencia en el tratamiento de fenol, algunos autores han modificado las propiedades del  $\text{TiO}_2$ , ya sea soportando las partículas en matrices porosas o mediante el dopaje de este material con otros elementos por ejemplo Abdelouahab, [30] sintetizó partículas de  $\text{TiO}_2$  impregnadas con manganeso (Mn), obteniendo un rendimiento de degradación de fenol del 97.3%, partiendo de una solución de concentración de  $10^{-3}$  mol/L de fenol. Carpio [31] investigó la degradación de fenol empleando cristales de  $\text{TiO}_2$  soportados en carbón activado obteniendo una eficiencia del 50% en 4 horas.

Caimei [32] sintetizó partículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con cerio (Ce), observando que el dopaje con este elemento favorece la capacidad de degradar fenol obteniendo una eficiencia del 100% en 3 horas partiendo de una solución de 20 mg/L de fenol.

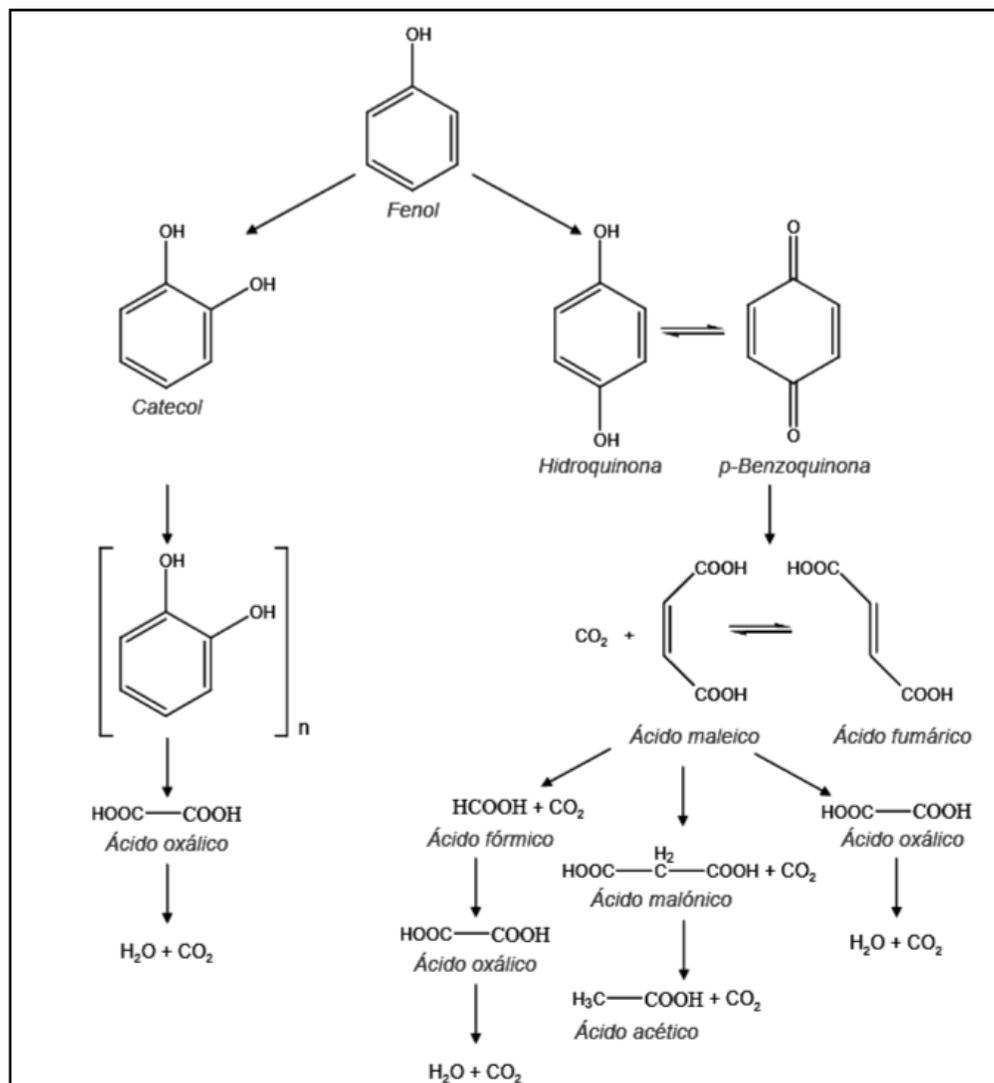
Recientemente Hao [33] empleó  $\text{TiO}_2$  dopado con ceria ( $\text{CeO}_2$ ) obteniendo una eficiencia del 92.7% después de 180 minutos de irradiar una solución que contenía 30 mg/L de fenol, además éstas partículas fueron soportadas en sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y este material obtuvo una eficiencia del 96.2%.

Krishna [34] estudió la actividad fotocatalítica del composito  $\text{TiO}_2$ -Ce-Al-MCM-41, obteniendo una eficiencia del 100% a los 40 min de irradiación, a partir de una concentración de fenol de  $10^{-4}$  M.

Shaari [35] obtuvo un material compuesto por  $\text{TiO}_2$ -Ce soportado en nanotubos de carbón, con eficiencia del 94% de una concentración inicial de 50 mg/L de fenol en tres horas.

Peiró [36] investigó la degradación fotocatalítica de fenol en suspensión acuosa de  $\text{TiO}_2$  bajo diferentes condiciones experimentales, los remanentes fueron analizados mediante HPLC, los resultados obtenidos arrojaron la presencia de distintos

intermediarios en la solución final, los cuales pueden ser relacionados con la activación de la molécula de fenol por reacción con un radical  $\bullet\text{OH}$ , formando un radical fenoxi, este radical se encuentra en resonancia con radicales de estructura *orto* y *para*. Estas tres formas son el punto de partida para la formación de diferentes intermediarios. Estos radicales pueden reaccionar con los  $\bullet\text{OH}$  para formar compuestos más hidroxilados tales como catecol, hidroquinona o p-benzoquinona, los cuales continúan reaccionando para formar compuestos alifáticos, que a su vez reaccionan con radicales  $\bullet\text{OH}$  para llegar a la completa mineralización (Figura 1.2).



*Figura 1.2 Mecanismo de fotodegradación del fenol [37].*

Debido a lo anterior los POA's representan una gran alternativa para el tratamiento de fenol presente en agua residual.

### 1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

Las altas expectativas depositadas en los POA's como alternativas o complementos a los tratamientos convencionales de depuración de aguas, reside fundamentalmente en la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), especie altamente reactiva capaz de destruir contaminantes mediante reacciones de oxidación. El radical  $\bullet\text{OH}$  posee un potencial de oxidación de 2,80 V (25 °C), el cual tiene un poder oxidante más alto en comparación con el radical superóxido ( $\bullet\text{O}^-$ ) y el radical hidroperóxido ( $\bullet\text{HO}_2$ ) como se muestra en la Tabla 1.3.

*Tabla 1.3. Potencial redox de algunos agentes oxidantes [38].*

<b>Especie</b>	<b>E<sup>0</sup> (V) a 25 °C</b>
Flúor	2.87
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70

Cloro	1.36
-------	------

A diferencia de la mayoría de los métodos tradicionales, los POA's presentan una alta capacidad para la destrucción de multitud de contaminantes, incluso de aquellos refractarios a otros procesos, siendo efectivos a bajas concentraciones.

En función del mecanismo de generación de los radicales  $\bullet\text{OH}$  y de la utilización de agentes reactivos adicionales, pueden distinguirse diversos procesos dentro de las POA's, que a su vez se clasifican en dos grupos principales [39]:

**a) No fotoquímicos:** el radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este grupo pertenecen los procesos como la ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ) o con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), oxidación en agua sub/supercrítica, entre otras.

**b) Fotoquímicos:** la luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  y otras especies reactivas. Dentro de los beneficios del uso de los procesos fotoquímicos se encuentran la minimización o eliminación del uso de ozono, la reducción de los costos de operación y la posibilidad de trabajar en condiciones ambientales. Por todo esto, muchas de estas tecnologías están, hoy en día, parcial o totalmente implantadas. Las variantes existentes son: fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV), ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ultravioleta con ozono (UV/ $\text{O}_3$ ), foto-Fenton y fotocatalisis.

### 1.3.1 Fotocatalisis heterogénea

Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, ultravioleta o visible, por un sólido que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor absorbiendo los fotones que se van a gastar en el proceso y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador capaces de transmitir los electrones al semiconductor.

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son [40]:

- a. En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- b. Generalmente los reactantes y los productos son líquidos o gaseosos.
- c. Las reacciones ocurren en la interface del material.
- d. Los semiconductores poseen una gran área superficial.

La generación de un electrón ( $e^-$ ) acontece cuando un fotón con energía ( $h\nu$ ) sobrepasa la energía del salto de banda del semiconductor ( $E_{\text{gap}}$ ) atacándolo de tal manera que el electrón se traslada desde la banda de valencia a la banda de conducción generando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia, este es el principio por el cual se fundamenta esta técnica y es el que explica la absorción de los fotones y la distribución de los diferentes estados electrónicos que pueden dar lugar a la fotodegradación de las moléculas orgánicas, colorantes y metales (figura 1.3).

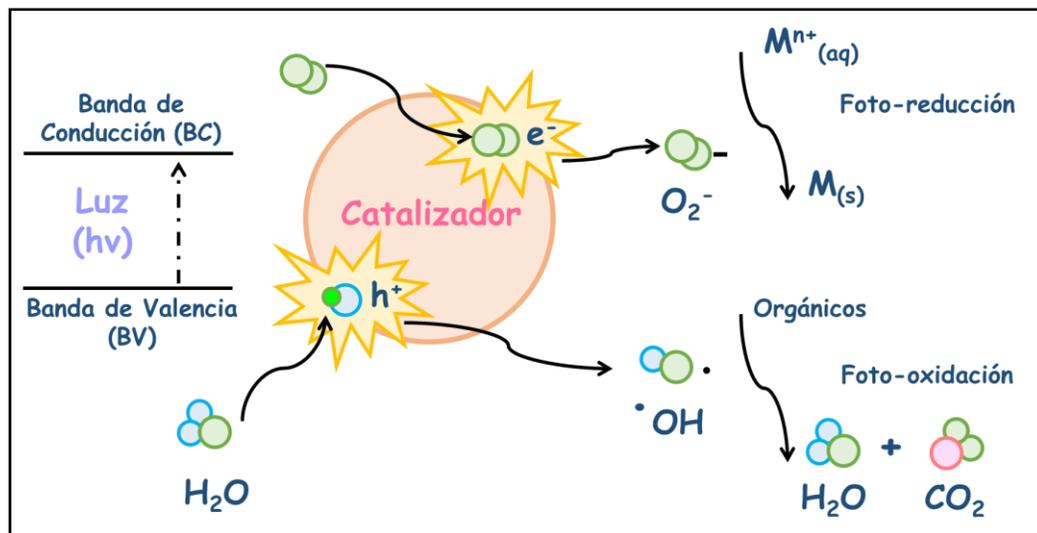


Figura 1.3 Esquema del proceso de fotocatalisis [41].

Los huecos ( $h^+$ ) reaccionan con el agua adsorbida y con grupos  $OH^-$  en la superficie del semiconductor para formar radicales hidroxilos ( $\bullet HO$ ), como se observa en la ecuación 1.1 y 1.2.



Los electrones ( $e^-$ ) que se encuentran en exceso, reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (ecuación 1.3) y peróxido de hidrógeno (ecuación 1.4).



Las reacciones continúan provocando más radicales  $\bullet\text{HO}$  formados por el peróxido de hidrógeno y el radical superóxido como se muestran en las ecuaciones 1.5-1.7.



#### 1.4 Materiales semiconductores fotocatalíticos

De acuerdo a la física, los semiconductores son materiales que en la última banda con electrones, denominada banda de valencia (BV), está completamente llena, mientras que la banda superior, conocida como banda de conducción (BC) se encuentra vacía. Estas bandas están divididas por una pequeña zona en la que es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía. A esta zona se le denomina banda prohibida o banda gap.

En la figura 1.4, se indica la posición energética de la banda prohibida de algunos semiconductores. Para que estos materiales sean efectivos fotocatalíticamente, el potencial de reducción de los huecos de la banda de valencia debe ser superior a la del ión hidroxilo (permitiendo así la formación del radical hidroxilo) y al de las moléculas orgánicas a degradar (eliminación por oxidación directa con los huecos).

Del mismo modo, el potencial de reducción de los electrones de la banda de conducción ha de ser adecuado para reducir el oxígeno u otras especies que

permitan su aceptación, evitando la recombinación de los pares de carga e incluso generando otros agentes oxidantes activos.

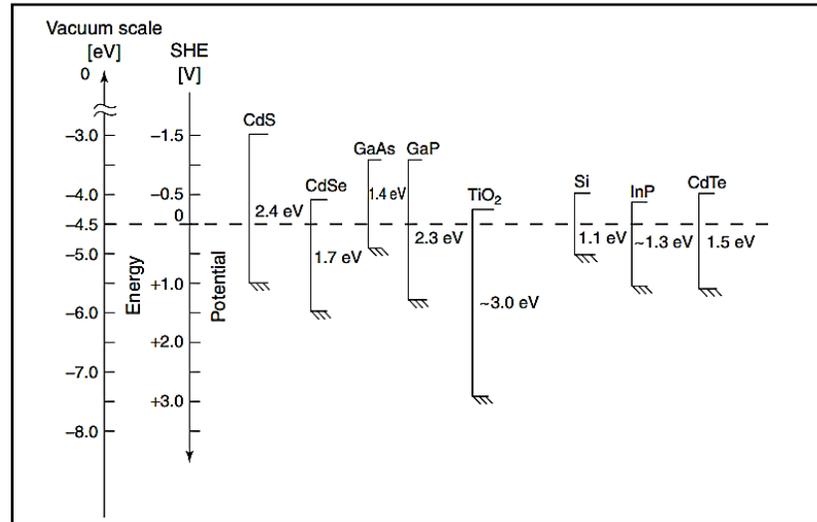


Figura 1.4 Valores de  $E_g$  de semiconductores [42].

Debido a que los materiales semiconductores tienen la capacidad de generar pares  $e^- - h^+$  con un tiempo de vida lo suficientemente elevado para participar en reacciones redox que desencadenan la destrucción de los contaminantes, se han utilizado como fotocatalizadores de mayor interés en el campo de la purificación de aguas o corrientes gaseosas, dentro de estos materiales podemos encontrar a la titania ( $\text{TiO}_2$ ) y la ceria ( $\text{CeO}_2$ ).

#### 1.4.1 Titania ( $\text{TiO}_2$ ) y Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) como materiales fotocatalíticos

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable se encuentra como óxido, el cual es un polvo blanco con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ( $\lambda \leq 400\text{nm}$ ). La estructura del  $\text{TiO}_2$  parte de la coordinación octaédrica del  $\text{Ti}^{4+}$  que se encuentra rodeado de seis átomos de  $\text{O}_2^-$ , estando éstos a su vez unidos a tres átomos de

titanio con una configuración trigonal. Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, darán forma a las tres fases cristalinas rutilo, anatasa y brookita, esta última no tiene actividad fotocatalítica.

La fase anatasa (Figura 1.5A) es ampliamente utilizada como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas [43]. El  $\text{TiO}_2$  con estructura de rutilo (Figura 1.5B) es térmicamente más estable y se obtiene a altas temperaturas. El 80% de los pigmentos utilizan esta fase, debido a su alto índice de refracción, gran estabilidad y su baja toxicidad.

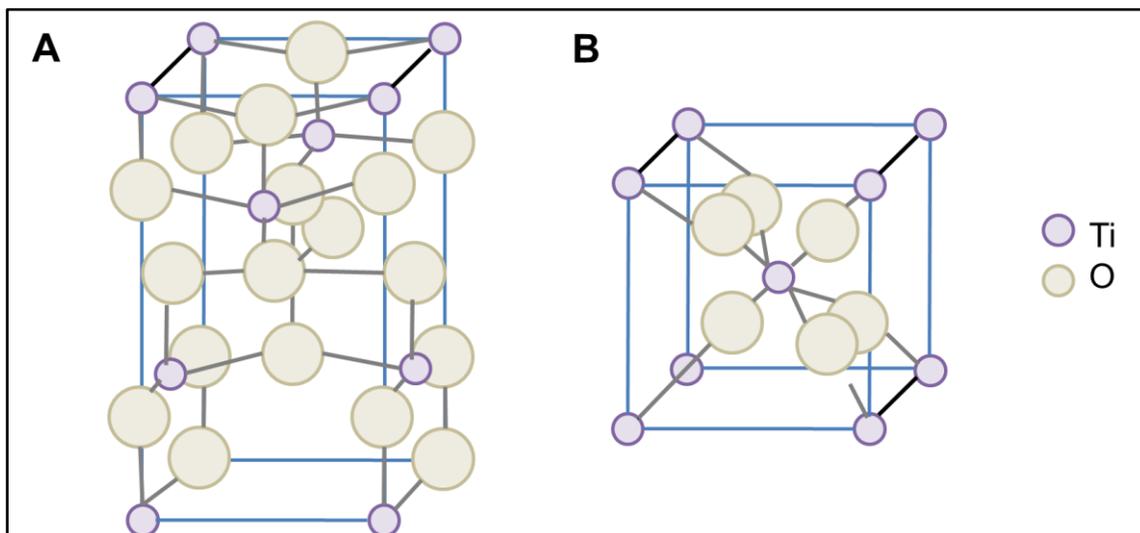


Figura 1.5 Estructura cristalina de A) Anatasa y B) Rutilo.

Su estequiometría real es  $\text{TiO}_{2-x}$ , lo que lo convierte en un semiconductor tipo n con un valor de  $E_g$  de 3.03 eV para el caso del rutilo y 3.2 eV para la anatasa. Ambos corresponden a longitudes de onda de la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis empleado para su obtención [44-45].

El  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, es un material comercial altamente conocido que contiene fases anatasa-rutilo en proporción 3:1 y es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas, ya que presenta una excelente actividad fotocatalítica.

Por otro lado el cerio es la única especie tetrapositiva de los lantánidos suficientemente estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos. Uno de los compuestos binarios del cerio (IV), es el óxido ( $\text{CeO}_2$ ), la estructura del  $\text{CeO}_2$  se presenta en la naturaleza como cerianita, la cual tiene una celda unitaria cúbica (Figura 1.6). Este material es empleado ampliamente en la catálisis convencional, sin embargo presenta características que lo designan como candidato potencial para aplicaciones fotocatalíticas [46] ya que tiene la capacidad de absorber luz ultravioleta, almacenar oxígeno y a su vez tiene alta capacidad de oxidación [47]. El  $\text{CeO}_2$  tiene una banda prohibida que oscila entre 2.9 y 3.2 eV, este valor depende del tamaño y la morfología de las partículas.

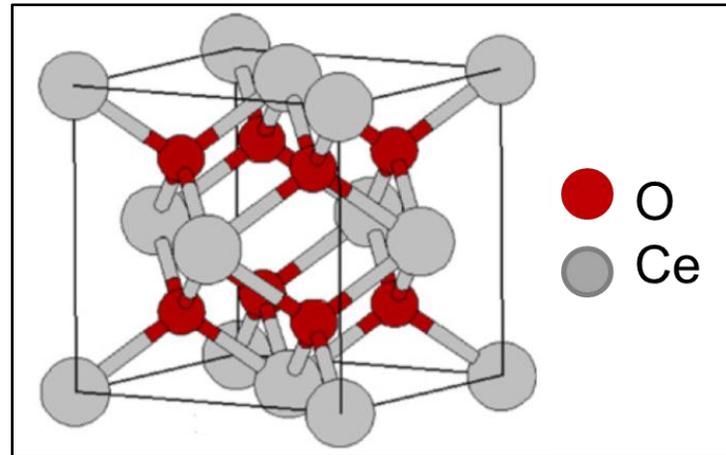


Figura 1.6 Estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  [48].

#### 1.4.2 Síntesis de materiales semiconductores

El método de síntesis tiene un papel importante sobre las características que puede adquirir el material a sintetizar. Por esta razón, es importante una adecuada selección del método de preparación, de acuerdo a la aplicación final y la forma del material que se desea obtener.

Los métodos de síntesis se pueden clasificar en dos grupos, los métodos que se llevan a cabo en fase vapor (oxidación en llama, plasma, haz de electrones, laser y aerosoles) y los métodos en solución, entre los cuales se encuentra el método sol-gel.

Este método es una excelente opción para producir materiales de alta calidad y pureza, además las temperaturas usadas para la elaboración de materiales es baja comparada con otros procesos convencionales. Algunas ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 1.4. El método sol-gel es una ruta atractiva por las ventajas que ofrece este mismo, además de ser flexible en la elaboración de materiales.

*Tabla 1.4. Ventajas y desventajas del método sol-gel.*

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Mayor homogeneidad y pureza de los productos. Bajas temperaturas de preparación. Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos. Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles Posibilidad de dopado controlado homogéneo	Costo elevado de los precursores. Procesos largos de síntesis.

Otra desventaja que presenta es la obtención de materiales en polvo lo que dificulta la separación del semiconductor de la solución acuosa. Para facilitar este proceso se han estudiado materiales que sirvan como soporte de semiconductores.

## **1.5 Materiales semiconductores soportados**

El uso de catalizadores en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del material en el proceso de descontaminación. La etapa de separación puede eliminarse utilizando semiconductores soportados sobre sustratos fijos. Se puede agrupar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos: catalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas y catalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte.

### **1.5.1 Obtención de carbón a partir de la cáscara de naranja**

En las últimas décadas el sector agroindustrial ha tenido un alto crecimiento para satisfacer las necesidades de la población, generando así una gran cantidad de residuos, los cuales pueden provocar diversas adversidades ambientales debido a su eliminación inadecuada [49]. Para reducir el mínimo de los impactos ambientales estos residuos se han aplicado en la producción de energía, obteniendo bajos rendimientos [50], sin embargo, la conversión de estos residuos a materiales adsorbentes de contaminantes ha tenido un gran auge debido a su bajo costo y eficiencia en el proceso de sorción, dentro de estos materiales se encuentra la cáscara de naranja, constituida por celulosa, hemicelulosa y pectina [51].

En México, la producción de naranja es de importancia significativa, debido a que gran parte se destina para la producción industrial de jugo [52], mientras que la cáscara se procesa para obtener fracciones volátiles y no volátiles de los aceites

esenciales y saborizantes para bebidas gaseosas, helados, pasteles perfumes, ambientadores y cosméticos, sin embargo la aplicación de estos componentes extraídos se limita debido a la exigencia del mercado, por lo que para contrarrestar este problema se han realizado estudios para la obtención de carbón a partir de la cáscara de naranja.

Los materiales carbonosos tienen una larga vida media en comparación con la materia orgánica de procedencia, cuando el material carbonoso es producido a partir de residuos agrícolas, contiene una gran cantidad de carbono orgánico, el cual sirve como fertilizante mejorando el reciclaje de nutrientes, la disponibilidad de agua y materia orgánica. Otra aplicación que tiene es la de servir como soporte de materiales de menor tamaño, con el fin de facilitar su manipulación, además de aprovechar las propiedades de cada material para dar un efecto sinérgico y de esta manera obtener un material con características y propiedades diferentes.

Las propiedades morfológicas y físicas del carbón, así como su estabilidad van a depender de la materia prima y del proceso térmico para su obtención [53].

### 1.5.2 Proceso de pirólisis para la obtención del material carbonosos

La pirólisis es un método de conversión térmica primaria para convertir biomasa en productos valiosos como el carbón, a temperaturas medias, que van desde los 400 °C hasta 600 °C [54], bajo una atmósfera inerte, los rendimientos y características del material dependen de las condiciones de pirólisis además de la naturaleza de la biomasa.

En la tabla 1.5 se presenta la clasificación de los diferentes tipos de pirolisis, entre las que se distinguen la carbonización, realizada a bajas temperaturas y bajas velocidades de calentamiento y la pirolisis rápida, realizada a temperaturas altas y altas velocidades de calentamiento.

Tabla 1.5. Clasificación de los procesos de pirólisis [55].

Tipo de pirólisis	Rango de Temperatura (°C)	Tiempo de residencia
Pirólisis rápida	500	1 seg
Pirólisis intermedia	500	10-20 seg
Pirólisis lenta (carbonización)	400	Tiempo prolongado

## 1.6 Técnicas de caracterización

Para evaluar las propiedades de los materiales obtenidos, es necesaria su caracterización fisicoquímica y superficial empleando las técnicas que a continuación se describen.

### 1.6.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. La representación de la masa (pérdida o ganancia) o de su porcentaje, en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Una característica importante de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso debido a reacciones de descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, etc. [56].

### 1.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica que basa su funcionamiento en la generación de un haz de electrones que incide sobre la muestra generando una imagen de la misma. Los electrones son producidos por un filamento de tungsteno caliente o un cátodo de emisión de campo, esto bajo un sistema de vacío de entre  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  Torr [57].

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de uno de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto permitiendo la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, destacando el de electrones secundarios que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución y el de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie. Estos se complementan con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativos y de distribución de elementos sobre la superficie de los materiales.

### 1.6.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de análisis estructural que se basa en la ley de Bragg (ecuación 1.8), en donde  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión y  $\lambda$  representa la longitud de onda de los rayos X.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.8)$$

Esta técnica consiste en hacer incidir sobre un material sólido un haz de rayos X que se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en el trayecto. Para este método de análisis se utiliza el

difractómetro de rayos X, quien ayuda a la determinación de las estructuras y composición de los materiales [57].

#### 1.6.4 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría de infrarroja (FTIR) es una técnica analítica que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un material, el cual interactúa con la radiación infrarroja. Esta interacción da como resultado la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación, energía que corresponde a la energía de transición entre varios estados de vibración-rotación de los grupos de átomos, dentro de la molécula. La espectroscopia en la región del infrarrojo permite distinguir diferentes átomos unidos entre sí, obteniéndose un espectro de bandas y líneas que proporcionan información de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra.

#### 1.6.5 Área específica superficial mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Es una propiedad que presentan los materiales sólidos, puede ser definida como el área superficial que está disponible para procesos como la sorción o procesos catalíticos [58]. La técnica para la determinación del área superficial específica es el de Brunauer-Emmett-Teller y se basa en la adsorción de un gas inerte a nivel atómico sobre la superficie del material. La muestra es colocada dentro de una cámara para inducirle una corriente de gas, generalmente nitrógeno, el cual se va adsorbiendo en la superficie del sólido, formando una monocapa en la superficie.

La cantidad de gas adsorbido por el sólido, depende de la afinidad de éste por retener moléculas del gas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. La representación de la presión inicial entre la presión parcial ( $p/p_0$ ) contra el volumen

del gas adsorbido por unidad de masa se denomina curva de adsorción, la cual finaliza cuando se alcanza la saturación a partir de este punto decrece la presión relativa registrando la curva de desorción.

## 2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de bloques del desarrollo experimental que se llevó a cabo para la realización de este trabajo.

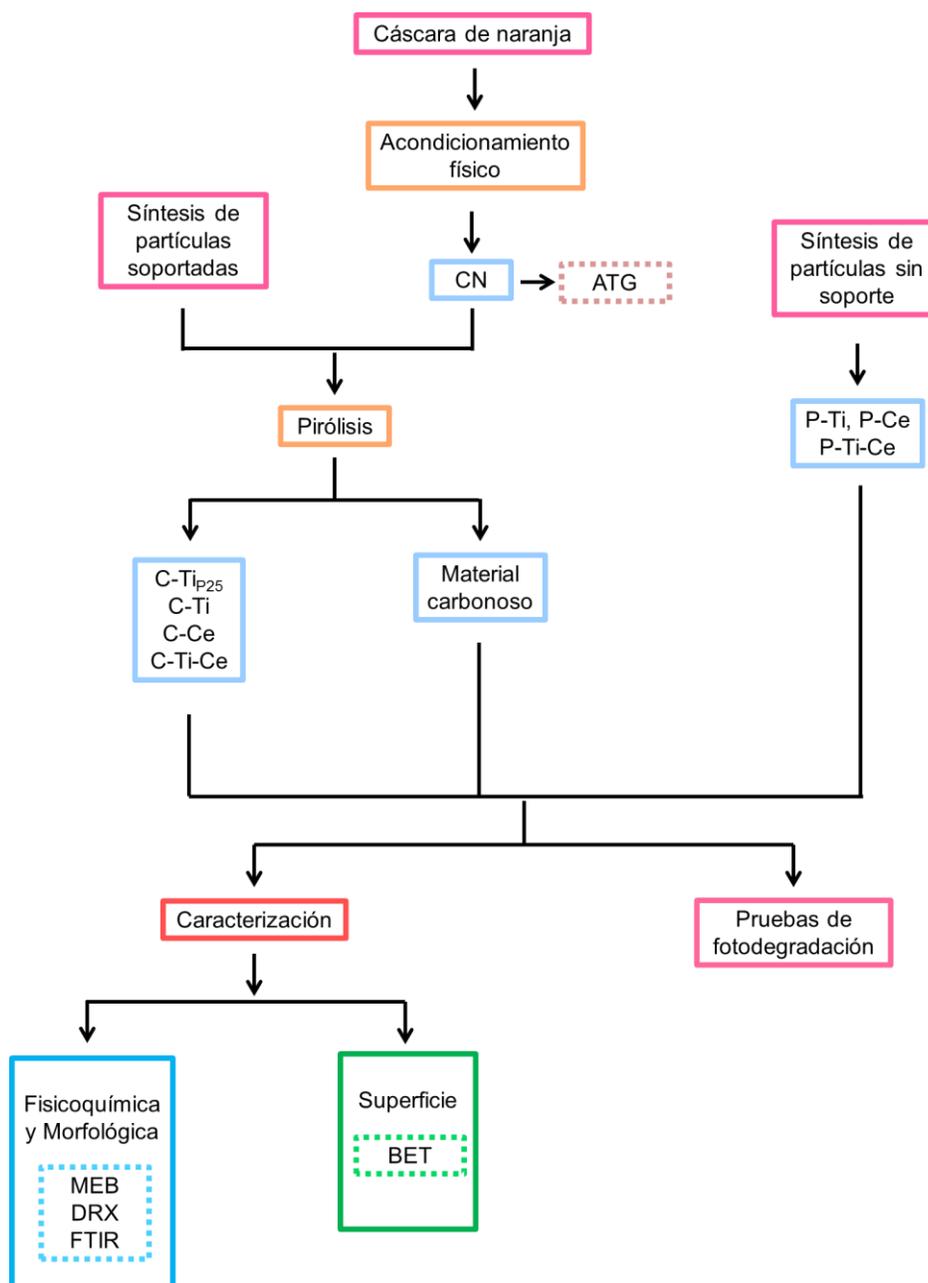


Figura 2.1. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

## **2.1 Acondicionamiento de la cáscara de naranja**

Las cáscaras de naranja fueron recolectadas en un mercado del municipio de Metepec, estas fueron lavadas con agua destilada y posteriormente secadas a 35°C, en un horno de secado Riossa H-33, durante 48 horas, para después ser trituradas en un procesador de alimentos Osterizer. El material resultante se tamizó a 841µm. Posteriormente, se lavó con agua desionizada en ebullición para eliminar el color e impurezas, hasta que el agua de lavado resultó incolora, se dejó secar durante 48 horas a 25°C, este material se identificó como CN.

### **2.1.1 Procesos de pirólisis de la cáscara de naranja para la obtención del carbón**

Al material CN se le realizó un Análisis Termogravimétrico (ATG) con la finalidad de determinar la descomposición térmica de la cáscara de naranja y así determinar la temperatura de pirólisis, se utilizó un analizador TA modelo LLC asociado a un calorímetro STD-Q600. El análisis se llevó a cabo en presencia de nitrógeno como gas portador (100 mL/min), la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 600°C.

Para llevar a cabo el proceso de pirólisis se colocaron 3 g de CN en crisoles de alúmina fundida y se introdujeron en la parte media de un tubo de cuarzo, mismo que fue montado en un horno Lindberg/Blue modelo CC58114A-1 como se muestra en la figura 2.2, el tubo cuenta con una entrada de argón (Ar) para asegurar la atmósfera inerte y con una salida de gases que son atrapados en un recipiente con agua, el proceso se llevó a cabo durante 3 horas, de esta forma se obtuvo el material carbonoso.

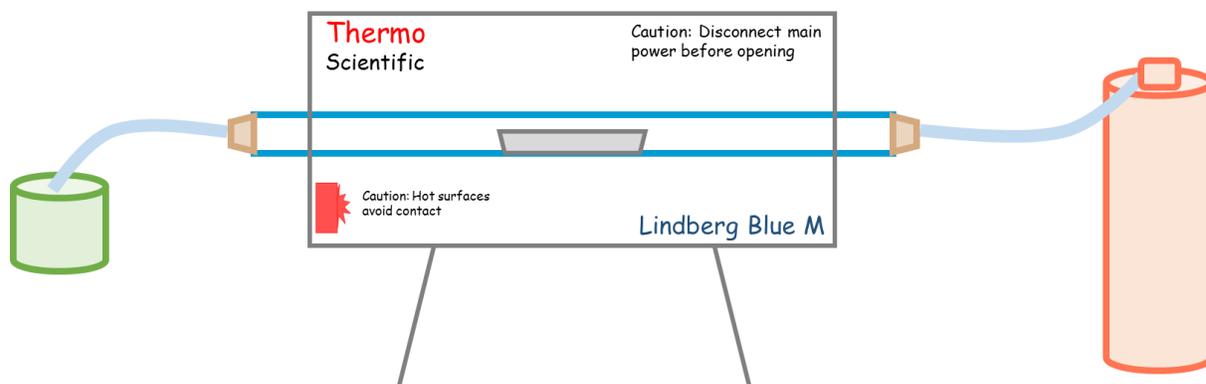


Figura 2.2. Esquema del proceso de pirólisis.

## 2.2 Síntesis de las partículas de titania ( $\text{TiO}_2$ ), ceria ( $\text{CeO}_2$ ) y titania-ceria ( $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ )

Para la síntesis de las partículas de titania se disolvió propóxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) en 15 mL de etanol y se dejó en agitación por una hora a  $80^\circ\text{C}$ . Después de agitar vigorosamente se agregaron 10 mL de agua desionizada gota a gota y se continuó con la agitación por una hora. Una vez transcurrido el tiempo, la solución fue centrifugada y al sólido se le realizaron tres lavados, posteriormente se dejó secar a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas, para su calcinación a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas, este material se identificó como P-Ti.

Para la obtención de las partículas de ceria se disolvió nitrato de amonio cérico ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) en 25 mL de agua desionizada a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  y se agregó gota a gota a una solución de 25 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), se dejó en agitación por una hora a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , transcurrido el tiempo se recuperó el sólido mediante centrifugación y se realizaron tres lavados con agua desionizada, el material obtenido se dejó secando y se calcinó a  $550^\circ\text{C}$ , el material obtenido se identificó como P-Ce.

Para la obtención de las partículas de titania-ceria, se disolvió el  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  en etanol y se dejó en agitación a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  por 15 minutos,

posteriormente se agregaron 10 mL de solución de cerio  $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$  en 25 mL de agua desionizada a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  y se agregó gota a gota a la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La suspensión se mantuvo en agitación por 24 horas a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Finalmente, se centrifugó y se le realizaron tres lavados al sólido obtenido con agua desionizada, se dejó secar por 24 horas a  $60^\circ\text{C}$  y enseguida se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  (este material fue identificado como P-Ti-Ce).

### **2.3 Obtención del carbón acondicionado con partículas de titania ( $\text{TiO}_2$ ), ceria ( $\text{CeO}_2$ ) y titania-ceria ( $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ )**

Para la obtención del carbón acondicionado con partículas de titania, se disolvieron en 15 mL de etanol 0.7 mL de  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  y se dejó en agitación por 15 min a  $35^\circ\text{C}$ , transcurrido el tiempo se agregaron 3 g de cáscara de naranja (CN) y se dejó en agitación por media hora a  $80^\circ\text{C}$ . Después de agitar vigorosamente se agregaron 10 mL de agua desionizada gota a gota y se continuó con la agitación por tres horas más. Una vez transcurrido el tiempo, se continuó con los lavados y el secado, el material obtenido se colocó en los crisoles de porcelana para llevar a cabo el proceso de pirólisis y de ésta manera obtener las partículas de titania soportadas en carbón (C-Ti).

Para observar las características y la actividad fotocatalítica de este material se acondicionaron 3 g de CN con 15 mL de etanol que contenían 0.11 g de titania comercial ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) y se dejó agitando por tres horas, se continuó con el lavado y secado del material obtenido para posteriormente llevar a cabo el proceso de pirólisis y obtener el carbón con partículas de titania comercial (C-Ti<sub>P25</sub>).

Para la síntesis de las partículas de ceria soportadas, a 15 mL de etanol se le agregaron gota a gota 2 mL de solución de cerio, posteriormente se adicionaron los 3 g de CN y se dejó en agitación a  $80^\circ\text{C}$  por media hora, después se agregaron 10 mL de agua desionizada gota a gota y se dejó en agitación por tres horas, transcurrido el

tiempo se procedió con los lavados y secado para poder pirolizar el material, una vez terminado el proceso de pirólisis este material fue identificado como C-Ce.

Para la obtención de las partículas de titania-ceria soportadas, se disolvió  $C_{12}H_{28}O_4Ti$  (1/5) en etanol y se mezcló gota a gota con 2 mL de solución de cerio y se dejó en agitación por 15 minutos a una temperatura de 80°C, posteriormente se adicionaron 3 g de CN y se continuó con la agitación por media hora más, adicionando 10 mL de agua desionizada agitando durante 3 horas, el material se lavó y se dejó secando, finalmente se llevó a cabo el proceso de pirólisis (este material fue identificado como C-Ti-Ce).

## **2.4 Caracterización de los materiales**

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas que a continuación se describen.

### **2.4.1 Caracterización fisicoquímica y morfológica**

#### **2.4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)**

Para determinar la morfología de los materiales obtenidos se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo 6610 LV. Para el estudio morfológico, las muestras se recubrieron con oro y mediante el programa MeasureIT se midieron los diámetros de las partículas, para el microanálisis EDS, la preparación de las muestras consistió en depositar una pequeña cantidad de material sobre una cinta de cobre. Dicho análisis fue hecho bajo condiciones de vacío mediante una sonda marca Oxford modelo ISIS acoplada al microscopio.

#### 2.4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con la finalidad de conocer la fase mineralógica de los materiales sintetizados se utilizó un difractómetro D8 DISCOVER acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de Cu. La preparación de la muestra consistió en moler finamente cierta cantidad de los materiales para colocarlos sobre un vidrio biselado, para iniciar un barrido en un ángulo  $2\theta$  de 10 hasta 80. En seguida se obtuvo un difractograma que se comparó con la base de datos con la que cuenta el ININ de las tarjetas PDF (Powder Diffraction File) para la identificación de las fases cristalográficas presentes en los materiales obtenidos.

#### 2.4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para la determinación de los grupos funcionales presentes en los materiales se utilizó el equipo VARIAN modelo 640-IR, dentro de un intervalo de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  con 40 barridos y tamaño de paso de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Este análisis consistió en colocar una cantidad arbitraria de muestra sobre un portamuestras de cuarzo para su análisis.

#### 2.4.2 Caracterización de superficie

##### 2.4.2.1 Área específica superficial mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Para determinar el área específica superficial, volumen y tamaño promedio de poro se realizó en un ambiente de  $\text{N}_2$  mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller, (BET) en un equipo Belsorp Max III. Las muestras se sometieron a un pretratamiento, el cual consistió en la desgasificación durante 2 horas a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , en un equipo Belpre II.

## 2.5 Fotodegradación de fenol

Para llevar a cabo las pruebas de fotodegradación se preparó una solución de fenol con una concentración de 1000 mg/L, la cual fue utilizada para preparar soluciones con concentraciones de 30, 40, 50, 60, 80 y 100 mg/L. Las pruebas de fotodegradación se llevaron a cabo con las soluciones con concentración de 30 y 50 mg/L.

En un reactor se colocaron 100 mL de solución de fenol con 100 mg del material a probar (P-Ti, P-Ce, P-Ti-Ce, C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti, C-Ce, C-Ti-Ce). Una vez hecho el contacto, la mezcla se agitó durante 30 minutos en total oscuridad y al finalizar el tiempo se tomó una alícuota de 5 mL, posteriormente la mezcla fue irradiada por 4 horas con luz UV ( $\lambda=254$  nm, 8 w) manteniendo la agitación en presencia de un flujo de oxígeno, durante este proceso se recolectaron alícuotas de 5 mL cada hora. Las muestras fueron filtradas utilizando nitrocelulosa microporo de 0.45  $\mu$ m.

### 2.5.1 Determinación de fenol

Para determinar la concentración final de fenol se empleó la técnica de la 4-aminoantipirina. Para aplicar esta técnica fue necesario preparar soluciones de amoníaco [0.5 N], 4-aminoantipirina (2% P/V), ferrocianuro de potasio (8% P/V) de acuerdo a la norma NMX-AA-050-SCFI-2001.

Las soluciones preparadas para la curva de calibración así como los remanentes de fenol fueron diluidos 1:10 en agua y se adicionaron 0.5 mL de amoníaco, 0.1 mL de 4-aminoantipirina y se agitó la solución, posteriormente se agregaron 0.2 mL de ferrocianuro de potasio, después de 10 min se efectuaron las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis modelo LAMBDA 35, Perkin Elmer.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

En la Figura 3.1 se muestra el termograma de la cáscara de naranja en donde se observan cuatro pérdidas de peso. La primera a 74°C, corresponde a la evaporación del agua presente en la estructura de la cáscara de naranja, seguida de dos pérdidas de peso del 27% y 30% a 251°C y 352°C respectivamente, las cuales corresponden a la degradación de la pectina (200-260°C), hemicelulosa (190-270°C) y celulosa (240-350°C), finalmente la última pérdida de peso ocurre a 497°C debido a la degradación de la lignina (270-500°C) [59-61]. A partir de 600°C se puede observar una estabilidad térmica obteniendo una pérdida de peso total del 67%.

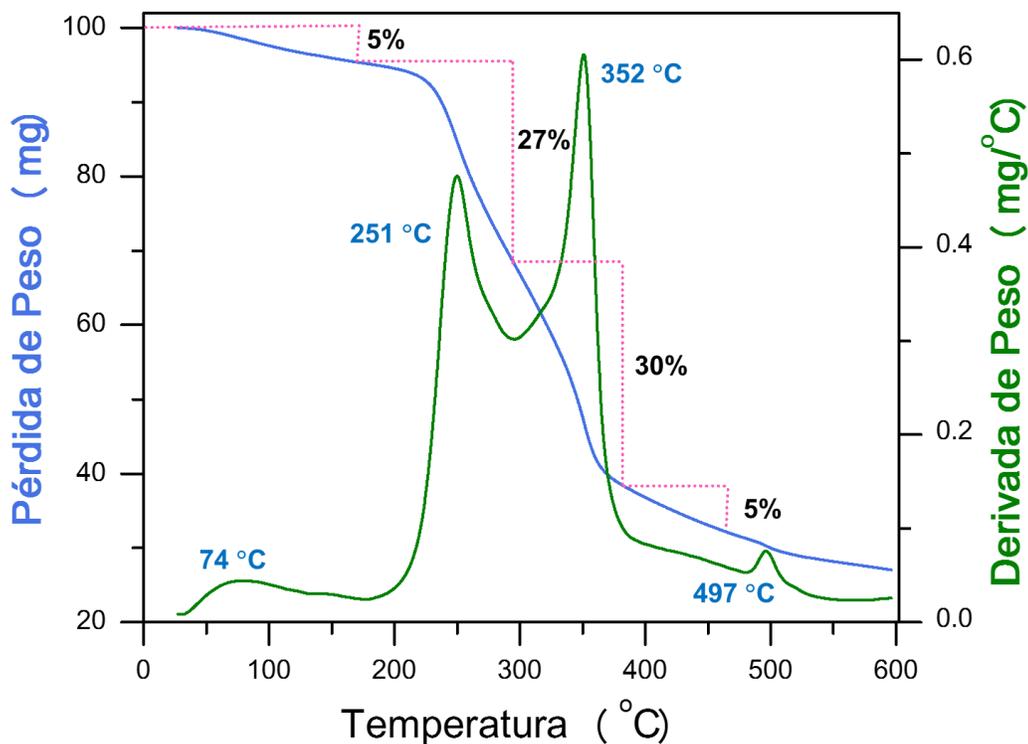


Figura 3.1. Diagrama de TGA del material CN.

### 3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico semicuantitativo (EDS)

En la figura 3.2 se presentan las micrografías obtenidas a 1000 y 100 aumentos del material CN y del carbón, en donde se observa la morfología fibrosa de la cáscara de naranja (3.2A), la cual después del proceso de pirólisis sufre una compactación debido a la pérdida de peso como se puede observar en la figura 3.2B, por lo que el tamaño de grano disminuye como se puede muestra en la figura 3.2 C y 3.2D.

En análisis EDS de la composición elemental semicuantitativa realizado al material CN muestra que los elementos que constituyen su estructura en mayor porcentaje son el C (49%), O (49%) y como trazas de K (0.4%) y Ca (1.6%). Por otro lado el análisis EDS del carbón mostró un incremento en el porcentaje de C (79%), una disminución en contenido de O (16%) y un aumento en Ca (3%).

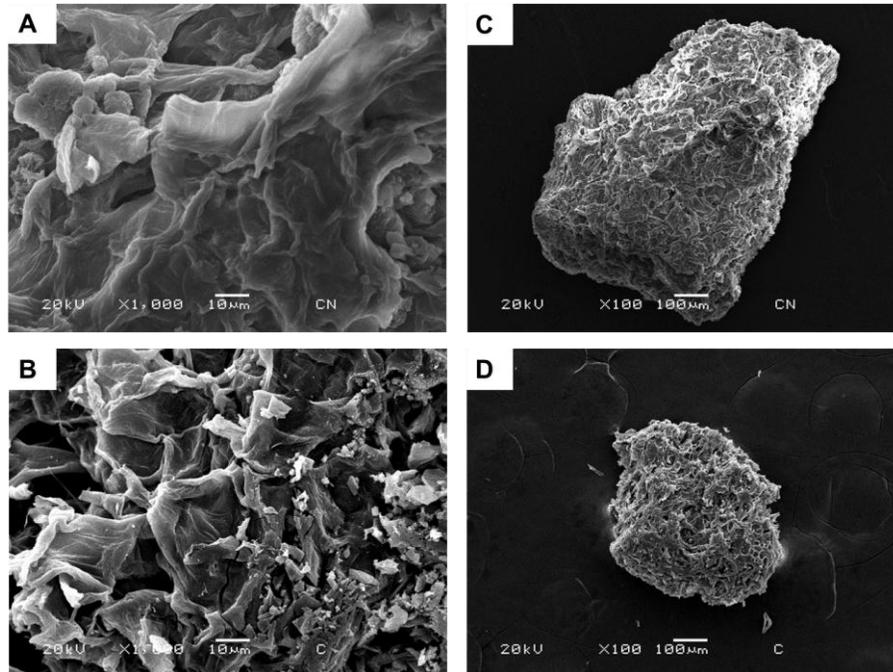


Figura 3.2. Morfología de A) CN y C) Carbón.

En la figura 3.3A se presenta la micrografía del material P-Ti obtenida a 40,000 aumentos, en donde se observan partículas esféricas aglomeradas cuyo tamaño promedio es de 55 nm (Fig. 3.3D), estas partículas están formadas por el 78% de oxígeno y el 22% de titanio, de acuerdo con el análisis EDS.

El material P-Ce (3.3B) presenta partículas aglomeradas con una morfología esférica cuyo tamaño promedio de partícula es de 40 nm (Fig. 3.3E), compuestas por el 24% de cerio y el 73% de oxígeno. En la figura 3.3C se observan partículas del material P-Ti-Ce compuestas por el 79% de oxígeno, 20% de titanio y solamente el 1% de cerio, dichas partículas presentan la misma morfología que al estar separadas y tienen un tamaño promedio de 55 nm (Fig. 3.3F).

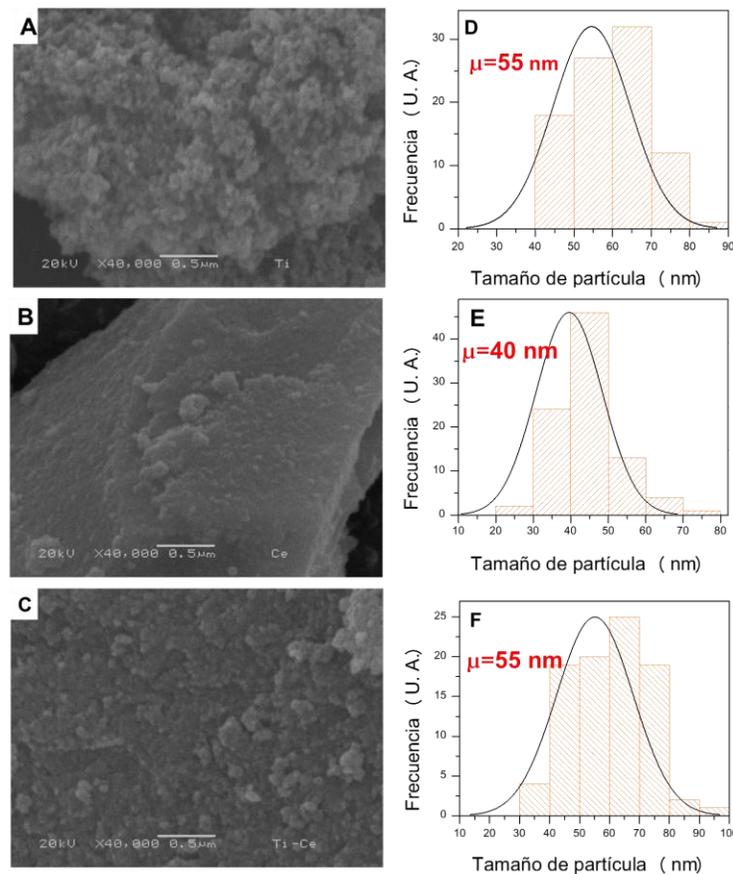


Figura 3.3. Morfología de A) P-Ti, B) P-Ti y C) P-Ti-Ce obtenidas a 40,000 aumentos.

En la figura 3.4A se muestra la micrografía del material C-Ti<sub>P25</sub>, en donde se observan partículas esféricas aglomeradas con un tamaño promedio de 59 nm (Fig. 3.4B), depositadas en la superficie del carbón, las cuales están compuestas en su mayoría por carbono con el 65%, (Fig. 3.4C), oxígeno 25% (Fig. 3.4D) y con el 10% de titanio (Fig. 3.4E).

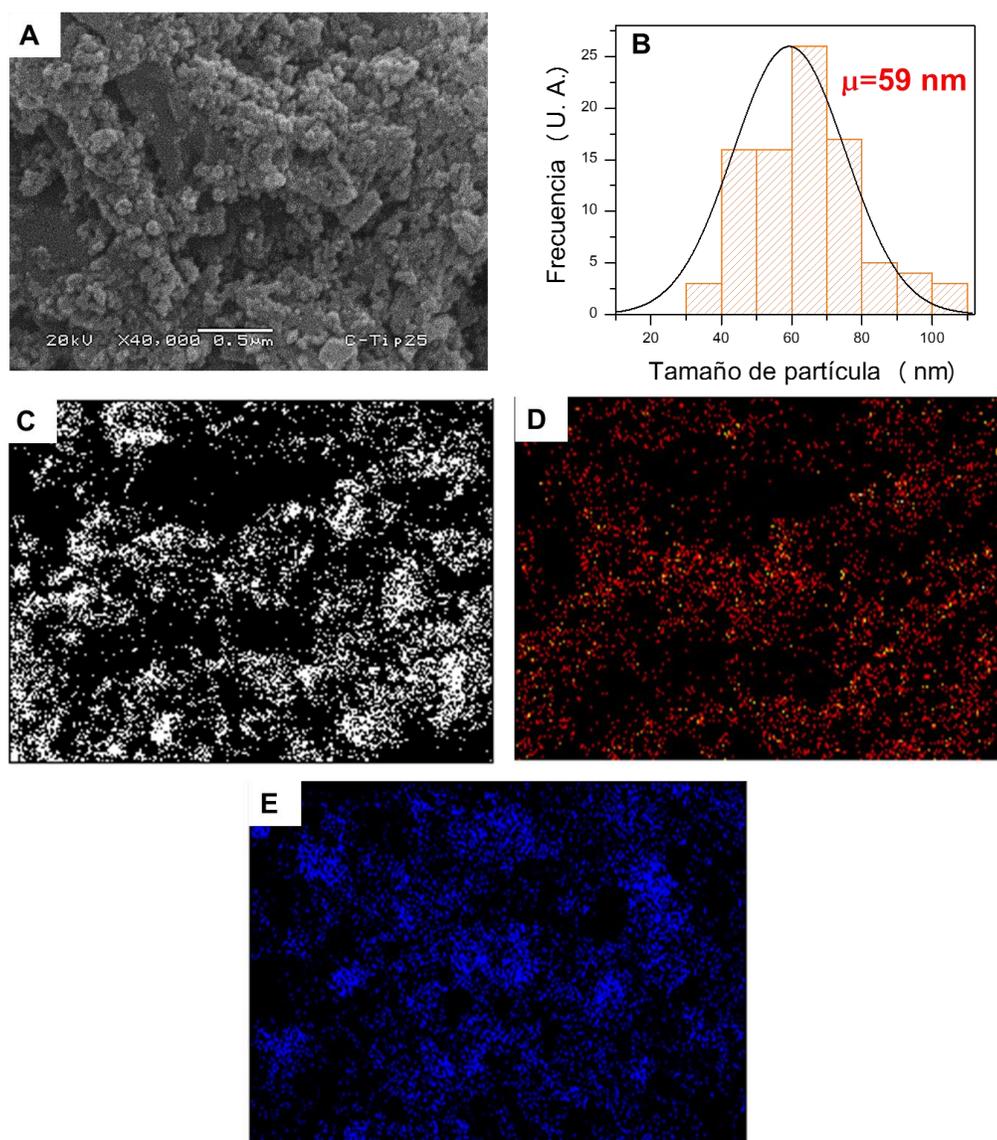


Figura 3.4. A) Morfología del material C-Ti<sub>P25</sub>, B) Distribución de tamaño de partícula y mapeo de su composición C) Carbono, D) Oxígeno y E) Titanio.

En la figura 3.5A se observan partículas aglomeradas de morfología esférica, cuyo tamaño promedio de partícula es de  $\mu=43$  nm (Fig. 3.5B), este material de acuerdo con el mapeo realizado esta constituido mayoritariamente por carbono con el 82% (Fig. 3.5C), oxígeno con el 17% (Fig. 3.5D) y titanio con solo el 1% (Fig. 3.5E).

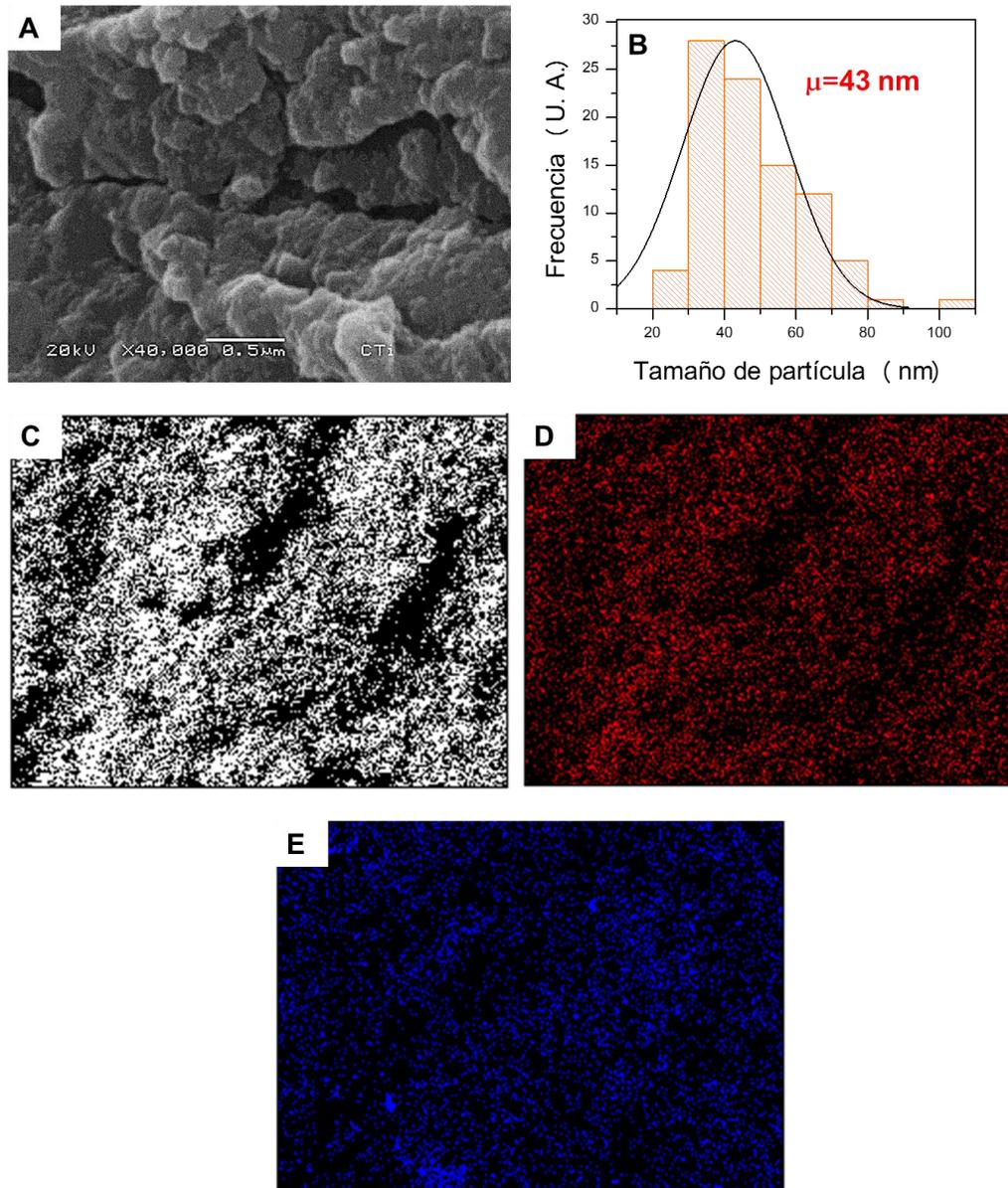


Figura 3.5. A) Morfología del material C-Ti, B) Distribución de tamaño de partícula y mapeo de su composición C) Carbono, D) Oxígeno y E) Titanio.

En la figura 3.6A se observan trozos de carbón en cuya superficie se observan partículas esféricas con un tamaño promedio de  $\mu=51$  nm (Fig. 3.6B), este material está constituido por el 13% de oxígeno (Fig. 3.6D) y 0.37 de cerio (Fig. 3.6E) y el resto por carbono, de acuerdo al mapeo realizado.

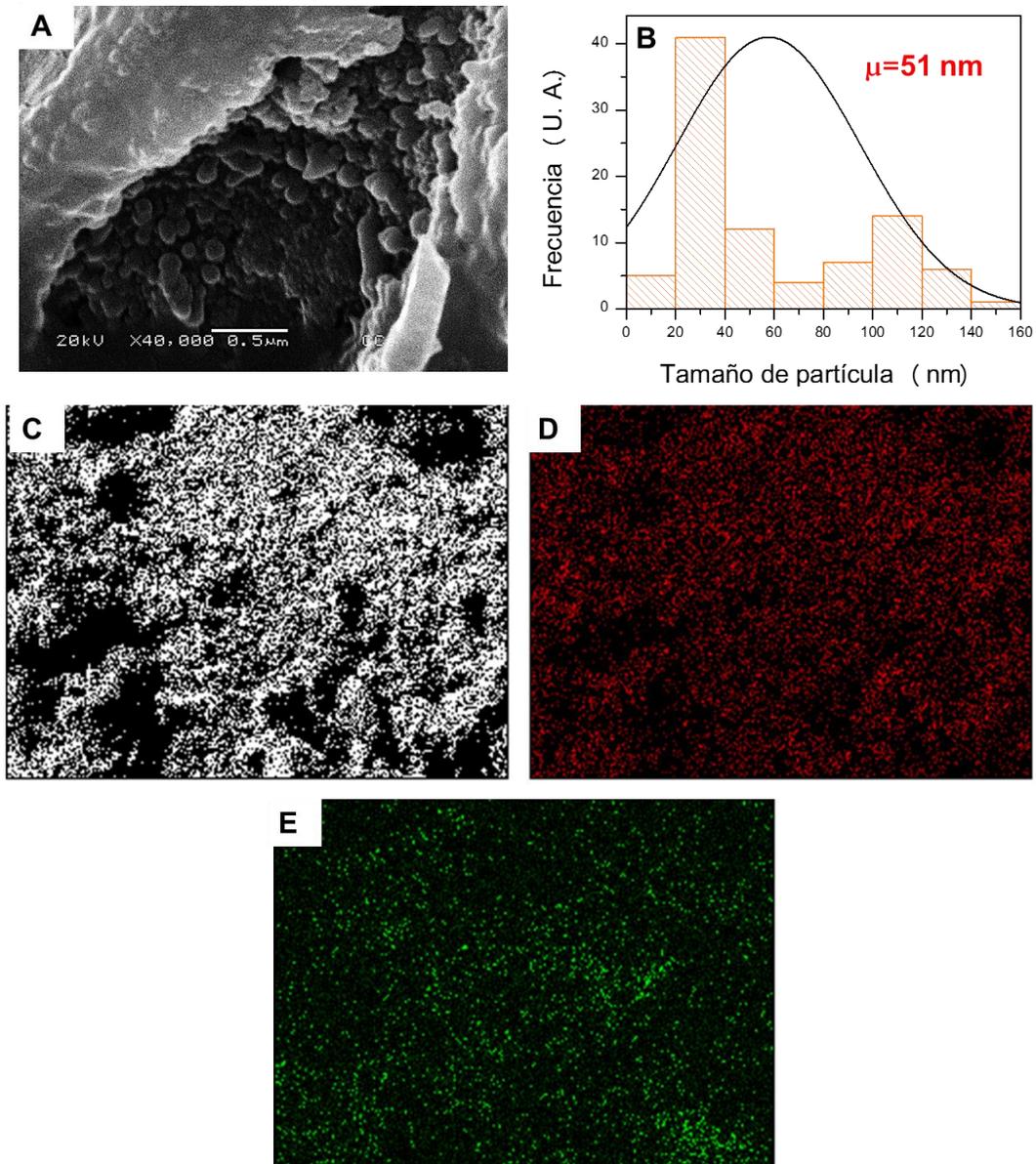


Figura 3.6. A) Morfología del material C-Ce, B) Distribución de tamaño de partícula y mapeo de su composición C) Carbono, D) Oxígeno y E) Cerio.

En la figura 3.7 se muestra la micrografía obtenida a 40,000 aumentos del material C-Ti-Ce, en donde se observan partículas esféricas distribuidas sobre la superficie del carbón, cuyo tamaño promedio es de  $\mu=59$  nm (Fig. 3.7B). De acuerdo con el mapeo realizado este material está constituido en mayor proporción por carbono (Fig. 3.7C) con el 62%, seguido de oxígeno con el 21% (Fig. 3.7D) y en su minoría por titanio (Fig. 3.7E) y cerio (Fig. 3.7F) con el 3% y 1.3% respectivamente.

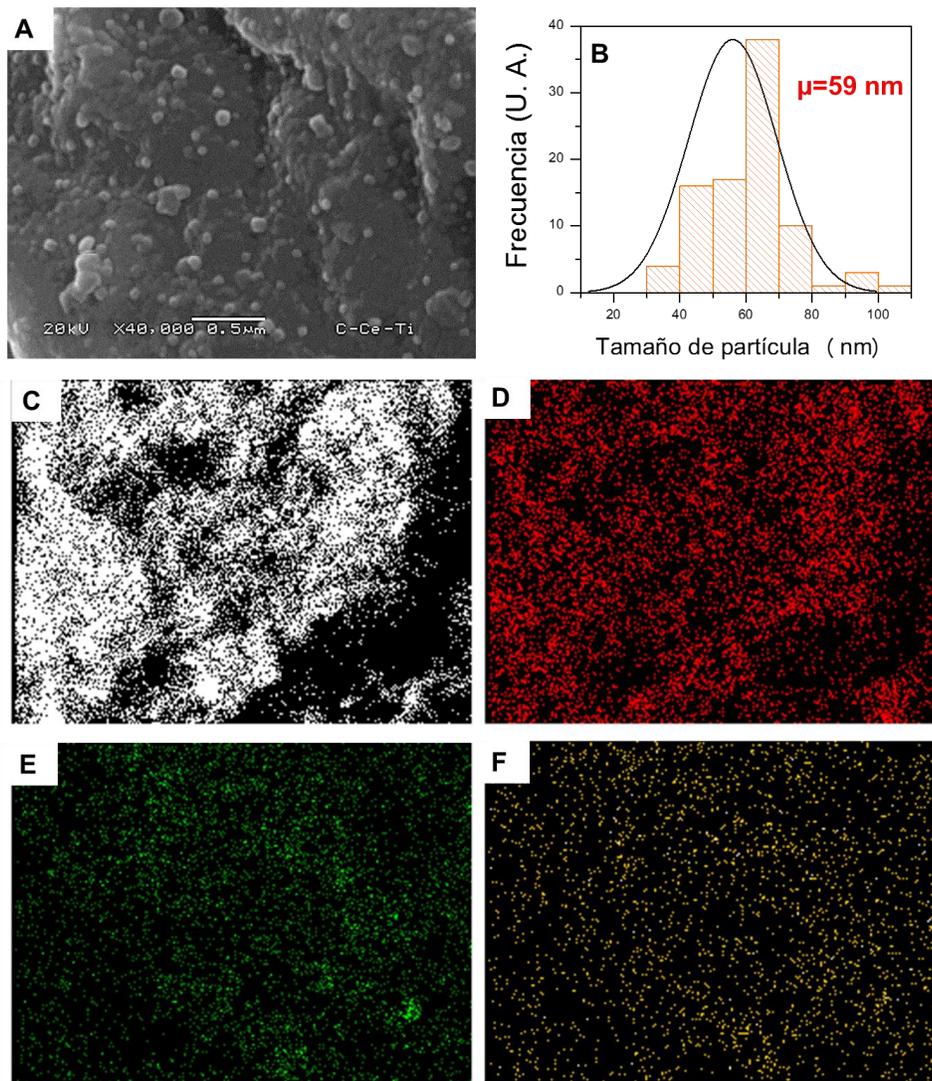


Figura 3.7. A) Morfología del material C-Ti Ce, B) Distribución de tamaño de partícula y mapeo de su composición C) Carbono, D) Oxígeno, E) Titanio y F) Cerio.

### **3.3 Difracción de Rayos X (DRX)**

La figura 3.8A muestra el espectro del  $\text{CeO}_2$  comercial, en donde se puede observar la fase cristalina ubicada a 28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1, 69.4, 76.7, 79.1 [44] con respecto a  $2\theta$  correspondientes a la fase cristalina cerianita de acuerdo con la tarjeta PDF 43-1002, estos picos también se pueden observar en el material P-Ce (Fig. 3.8B), sin embargo este material también presenta fases amorfas y picos más anchos con respecto al  $\text{CeO}_2$  comercial.

En la figura 3.8C se muestra el difractograma del material  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, en donde se pueden observar las fases cristalinas anatasa (25.4, 37.0, 37.8, 38.6, 48.1, 53.9, 55.2, 62.2, 62.8, 68.9, 70.4, 74.2, 75.2, 76.2) y rutilo (27.4, 36.1, 39.2, 41.2, 44.1, 54.3, 56.6, 62.7, 64.0, 65.5, 69.0, 69.8, 72.4, 76.5, 79.8) de acuerdo con las tarjetas JCP 01-089-4921 y JCP 00-021-1276 respectivamente, mediante la ecuación de Spurr-Myers [62] se determinó el porcentaje de anatasa presente en la estructura del material, obteniendo como resultado el 85%, el material P-Ti (Fig. 3.8D) quien presenta los picos de estas fases sin embargo su estructura cristalina está compuesta en su mayoría por rutilo (75%), que se aproxima a lo reportado por Abdelouahab [30] cuando se calcina a  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  obteniendo un porcentaje de rutilo del 0% y 79% respectivamente.

Por otro lado Caimei [32] realizó variaciones de temperatura posteriores a la síntesis de óxidos de titanio para obtener la fase anatasa, obteniendo como resultado que a  $500^\circ\text{C}$  aún se puede tener alrededor del 75% de esta fase cristalina, mientras que a  $600^\circ\text{C}$  disminuye significativamente al 22%, por lo que la temperatura de calcinación es un factor importante para la formación de anatasa. Para el material Ti-Ce (Fig. 3.8E) se encontró un porcentaje de anatasa y rutilo del 85% y 14% respectivamente, la estabilidad de la fase anatasa en este material puede atribuirse a la formación de cristales pequeños o que debido a la presencia de cerio impida la transición de la fase anatasa a rutilo y a la formación de enlaces Ti-Ce, Ti-O-Ce [63].

En la figura 3.8F se presenta el difractograma del carbón obtenido mediante la pirólisis de la cáscara de naranja, en donde se puede observar que es un material amorfo, sin embargo también presenta otros picos cristalinos (23.3, 29.7, 36.0, 39.4, 43.2, 47.5, 49.0, 57.8, 61.5, 62.6, 65.0, 65.3, 70.0, 72.6, 77.0), los cuales fueron identificados mediante la tarjeta PDF 01-0837 como carbonatos de calcio (calcita), que se pudieron formar durante el proceso de pirólisis debido a que el material CN presenta calcio como parte de su composición, el pico ancho ubicado a  $25^\circ$  con respecto a  $2\theta$  se atribuyó a la presencia de grafito [64].

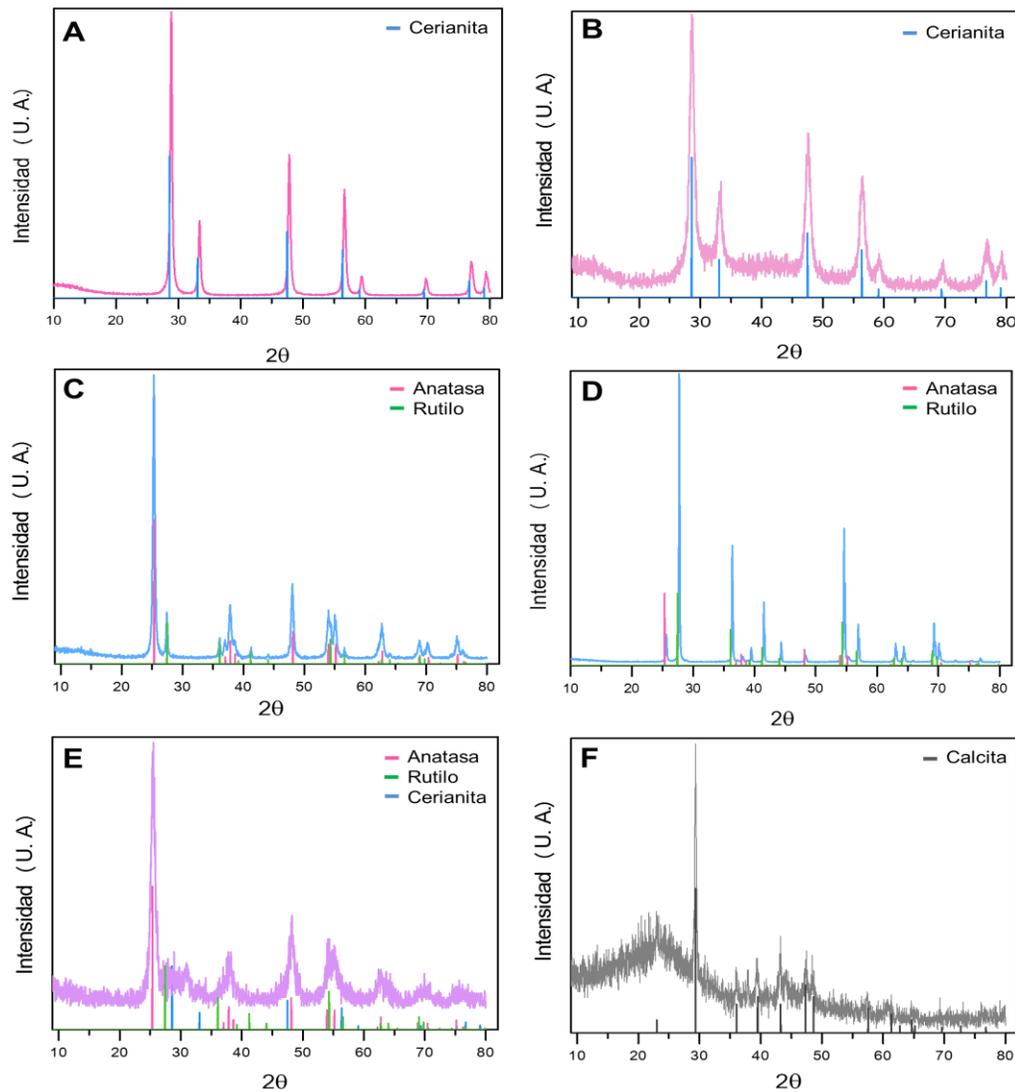


Figura 3.8. Difractograma del material A)  $\text{CeO}_2$  comercial; B) P-Ce; C)  $\text{TiO}_2$  P25; D) P-Ti; E) P-Ti-Ce y F) Carbón.

En la figura 3.9 se muestran los difractogramas de los composites C- $\text{TiP}_{25}$  (Fig. 3.9A), C-Ti (Fig. 3.9B), C-Ce (Fig. 3.9C) y C-Ti-Ce (Fig. 3.9D), en donde se puede observar que todos los materiales presentan mayoritariamente fracciones amorfas constituidas en su mayoría por carbón. Únicamente en el material C- $\text{TiP}_{25}$  (Fig. 3.9A) se puede observar que presenta algunos picos cristalinicos correspondientes a las fases anatasa, rutilo y calcita, de la misma forma que el material C-Ti-Ce (Fig. 3.9D), quien también tiene un pico correspondiente a la calcita ( $29.8^\circ$ ) y dos picos más ( $32^\circ$  y  $53^\circ$ ), correspondientes a la fase cristalina anatasa.

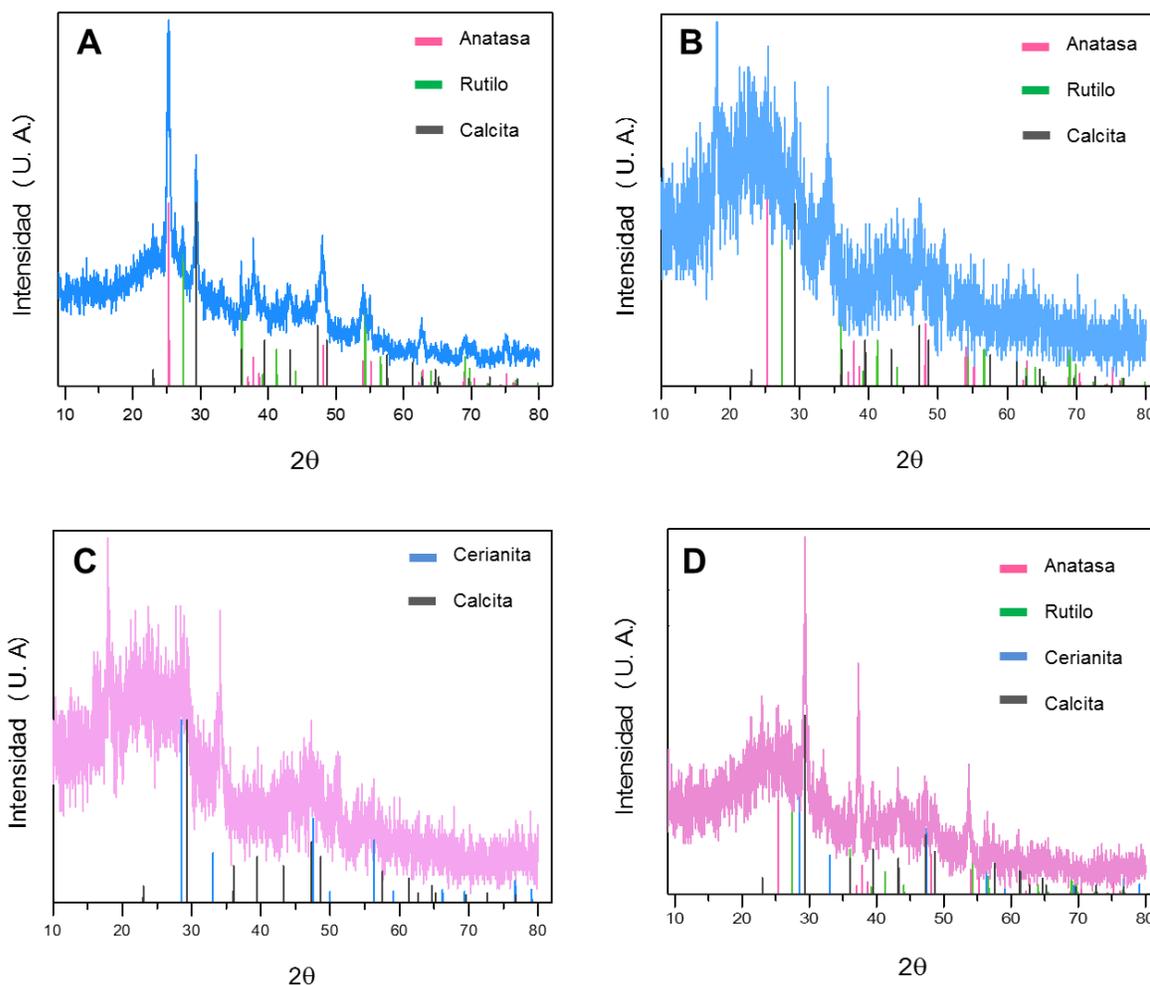


Figura 3.9. Difractograma del material A) C-Ti<sub>P25</sub>, B) C-Ti; C) C-Ce y D) C-Ti-Ce.

### 3.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.10 se muestra el espectro de FTIR del material CN, en donde se observan las bandas características de los grupos hidroxilo ( $3294\text{cm}^{-1}$ ), esta banda corresponde a las vibraciones de estiramiento del O-H propios de la celulosa, pectina, lignina y agua [59].

La banda a  $2917\text{cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del enlace C-H de las moléculas alifáticas. La banda a  $1732\text{cm}^{-1}$  corresponde al doble enlace del carbón con el oxígeno (C=O) de los ácidos carboxílicos y ésteres. La banda ubicada a  $1597\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del doble enlace entre carbonos (C=C), los cuales pueden ser atribuidos a los anillos aromáticos presentes en la cáscara de naranja [65-67].

A  $1420\text{cm}^{-1}$  y  $1356\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del enlace C-O de los grupos iónicos carboxílicos [68]. La banda ubicada a  $1013\text{cm}^{-1}$  es asignada a  $\text{CO}^-$  y  $\text{OH}^-$  [69-70]. El intervalo entre  $900\text{-}600\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace C-H [71].

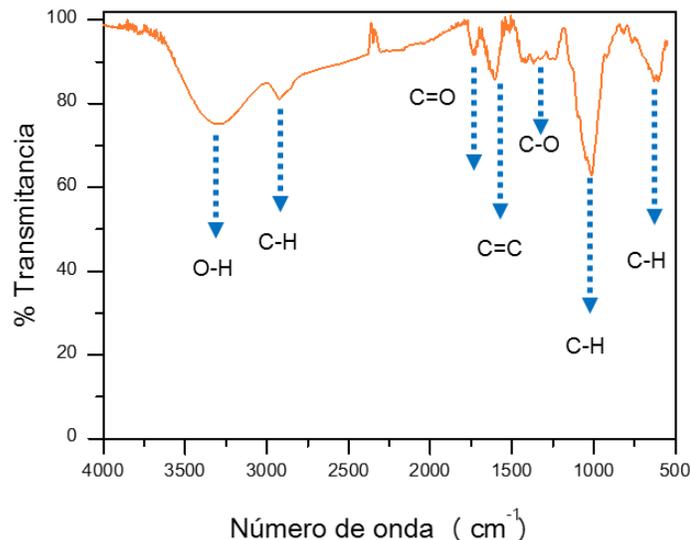
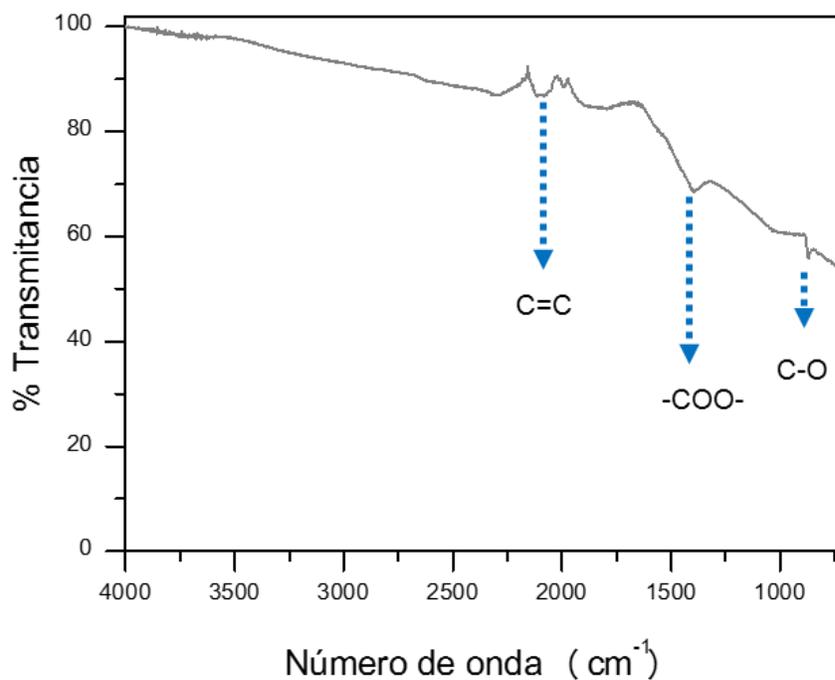


Figura 3.10. Espectro de FTIR del material CN.

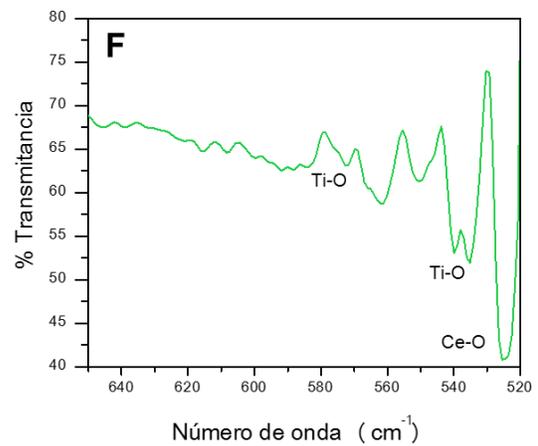
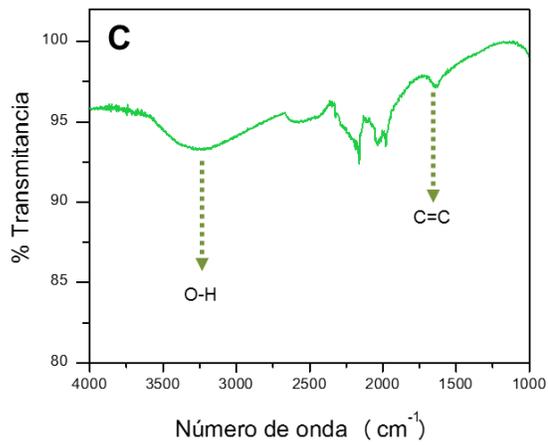
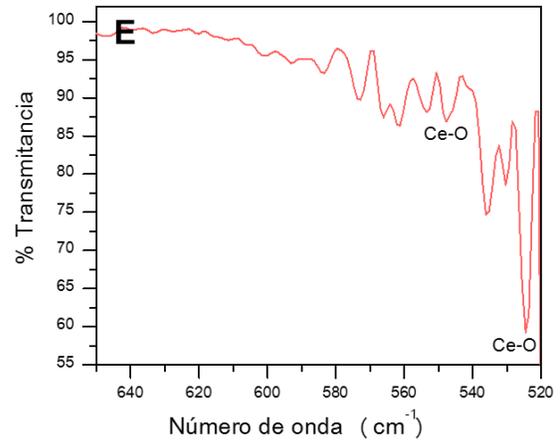
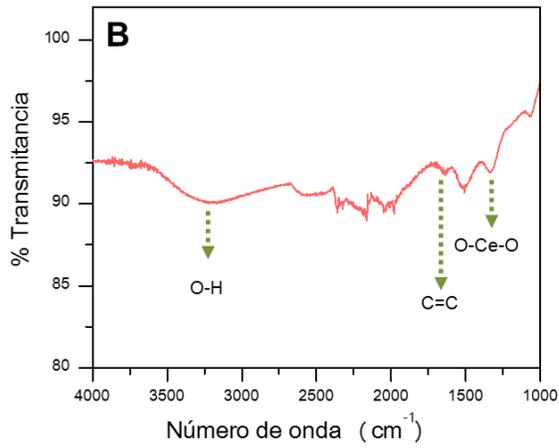
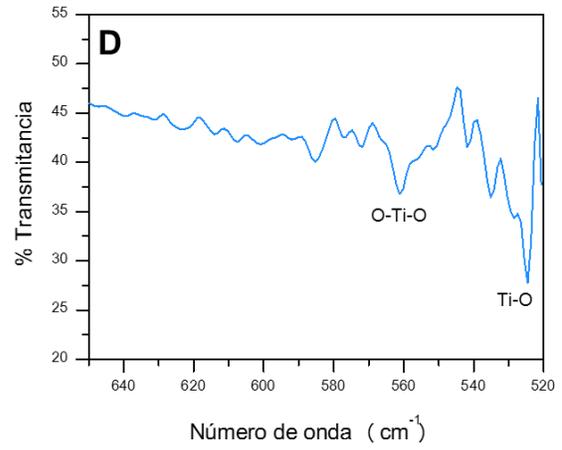
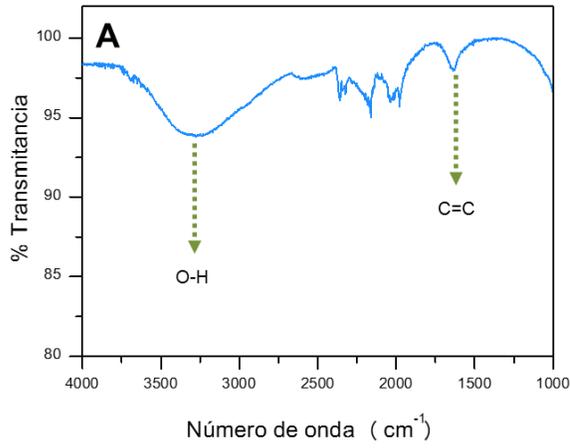
De acuerdo con el termograma del material CN las estructuras de la pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina que componen al material sufren una descomposición térmica a temperaturas menores de 600°C, por lo que el carbón solo presenta bandas correspondientes a los enlaces del C=C, -COO<sup>-</sup> [72], como se puede observar en la figura 3.11.

En la figura 3.11 también se puede observar la banda ubicada a 872 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace entre el C-O, el cual es asignado a la presencia de carbonatos propios de la calcita [72] lo que concuerda con lo observado en el difractograma del carbón.



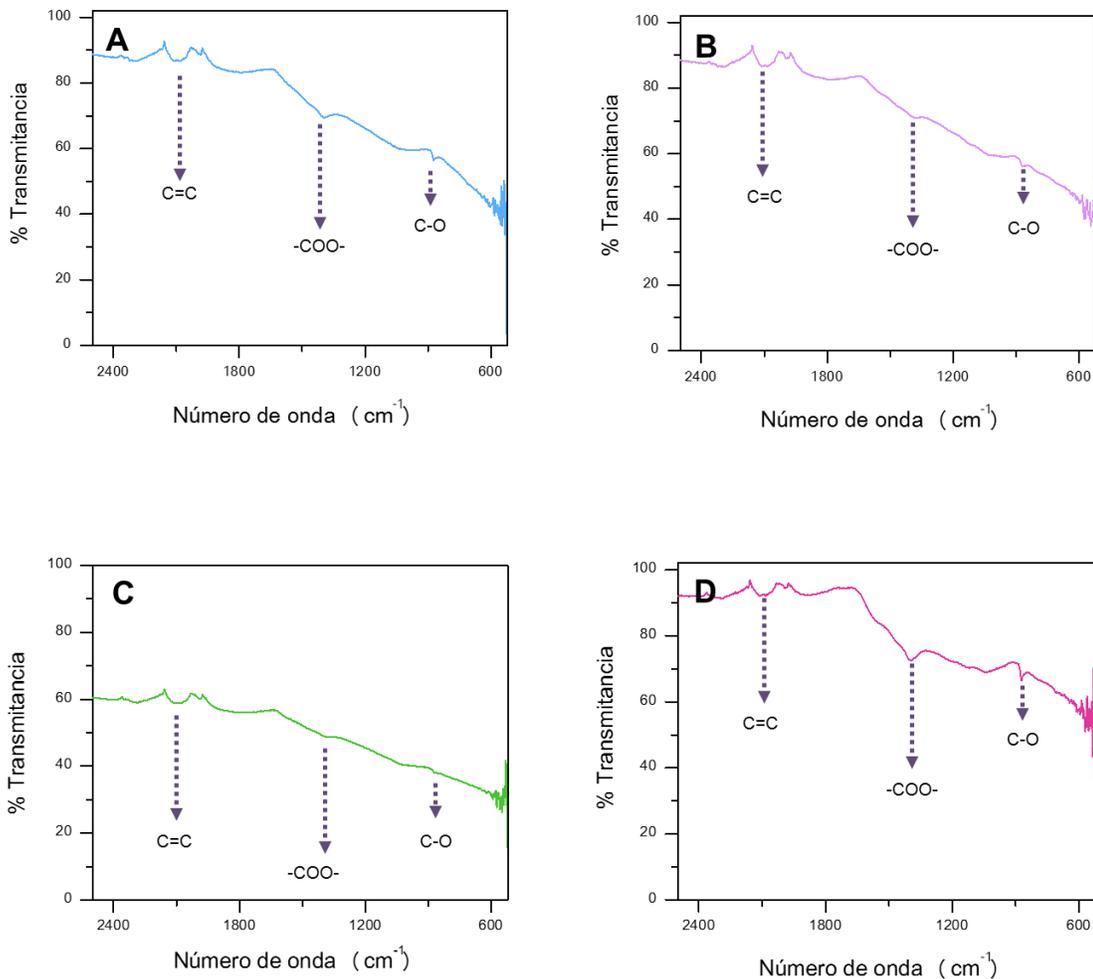
3.11. Espectro de FTIR del Carbón.

Los materiales P-Ti (Fig. 3.12A), P-Ce (Fig. 3.12B) y P-Ti-Ce (Fig. 3.12C) presentan las bandas correspondientes a los enlaces O-H a 3287, 3239 y 3272  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente debido a la presencia de agua en los materiales, también presentan enlaces C=C a 1976, 1977 y 1971  $\text{cm}^{-1}$  y la banda ubicada alrededor de los 1632 se relaciona  $\text{COO}^-$  debido a la presencia de cationes metálicos del Ti y Ce [73]. Además en el intervalo entre 600 a 500  $\text{cm}^{-1}$  se pueden observar los enlaces entre el oxígeno y el metal (Ti o Ce), por ejemplo para el material P-Ti (Fig. 3.12D), se pueden observar los enlaces O-Ti-O ubicado a 585  $\text{cm}^{-1}$  y a 528  $\text{cm}^{-1}$  que se presenta debido al enlace entre el Ti-O, mientras que la banda ubicada a 576  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la presencia de  $\text{TiO}_6$  [74], para el material P-Ce (Fig. 3.12E) se puede observar una banda ubicada a 1341  $\text{cm}^{-1}$  la cual se puede relacionar al enlace O-Ce-O, a 548 y 524  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan al enlace entre Ce-O, en el material P-Ti-Ce (Fig. 3.12F) se pueden observar dichos enlaces, sin embargo, el enlace entre el O-Ti-O sufre un corrimiento a 571  $\text{cm}^{-1}$  y la banda debida al enlace entre el O-Ce-O no fue posible observarla.



3.12. Espectro de FTIR del material A) P-Ti, B) P-Ce y C) P-Ti-Ce.

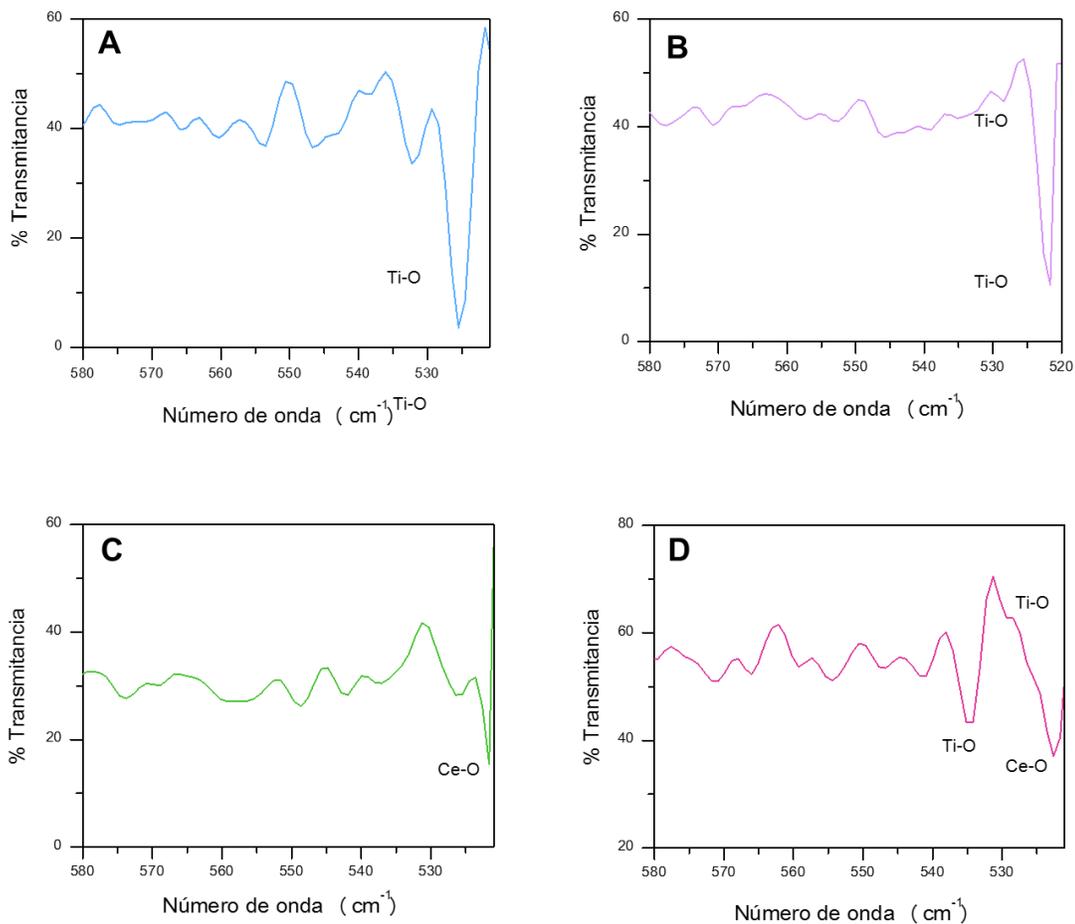
En la figura 3.13 se muestran los espectros de FTIR de los composites C-Ti<sub>P25</sub> (2093, 1394.8 y 873.9 cm<sup>-1</sup>), C-Ti (2099, 1379 y 875.2 cm<sup>-1</sup>), C-Ce (2096.5, 1388.7 y 873.3 cm<sup>-1</sup>) y C-Ti-Ce (2083.7, 1393.3 y 870.7 cm<sup>-1</sup>), en donde se observan los enlaces presentes en el espectro del carbón C=C, -COO- y C-O.



3.13. Espectro de FTIR del composito A) C-Ti<sub>P25</sub>, B) C-Ti y C) C-Ce.

Un acercamiento en el intervalo de 580 a 520 cm<sup>-1</sup> permitió observar los enlaces entre el metal (Ti o Ce) y el oxígeno (Figura 3.14). En la figura 3.14A se muestran la banda asociada al enlace entre el Ti-O a 532 cm<sup>-1</sup>, la cual sufre una disminución de

intensidad en el material C-Ti (Fig. 3.14B), debido a que este presenta menor cantidad de Ti en su composición, de acuerdo con el análisis EDS realizado. En la figura 3.14C se observa que las bandas propias de los enlaces Ce-O presentan una intensidad menor comparada con la intensidad de las bandas que presenta el material P-Ce, debido al bajo contenido de Ce en la estructura del material. En el espectro de FTIR del compuesto C-Ti-Ce (Fig. 3.14D) en la región de 580 a 520  $\text{cm}^{-1}$ , se observan las bandas asignadas a los enlaces entre el Ti-O y Ce-O, lo que corrobora la presencia de estos metales como parte de la composición de este material.



3.14. Espectro de FTIR en el intervalo de 580 a 520  $\text{cm}^{-1}$  de los materiales compuestos.

### **3.5 Área superficial específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

En la tabla 3.1 se muestran los resultados del área superficial específica obtenida mediante el método BET de los materiales sintetizados en este trabajo, en donde se observa que cuando las partículas de titania y ceria se encuentran en el mismo sistema (P-Ti-Ce) aumenta su área superficial específica, debido a que las partículas de ceria se encuentran dispersas en la superficie de las partículas de titania.

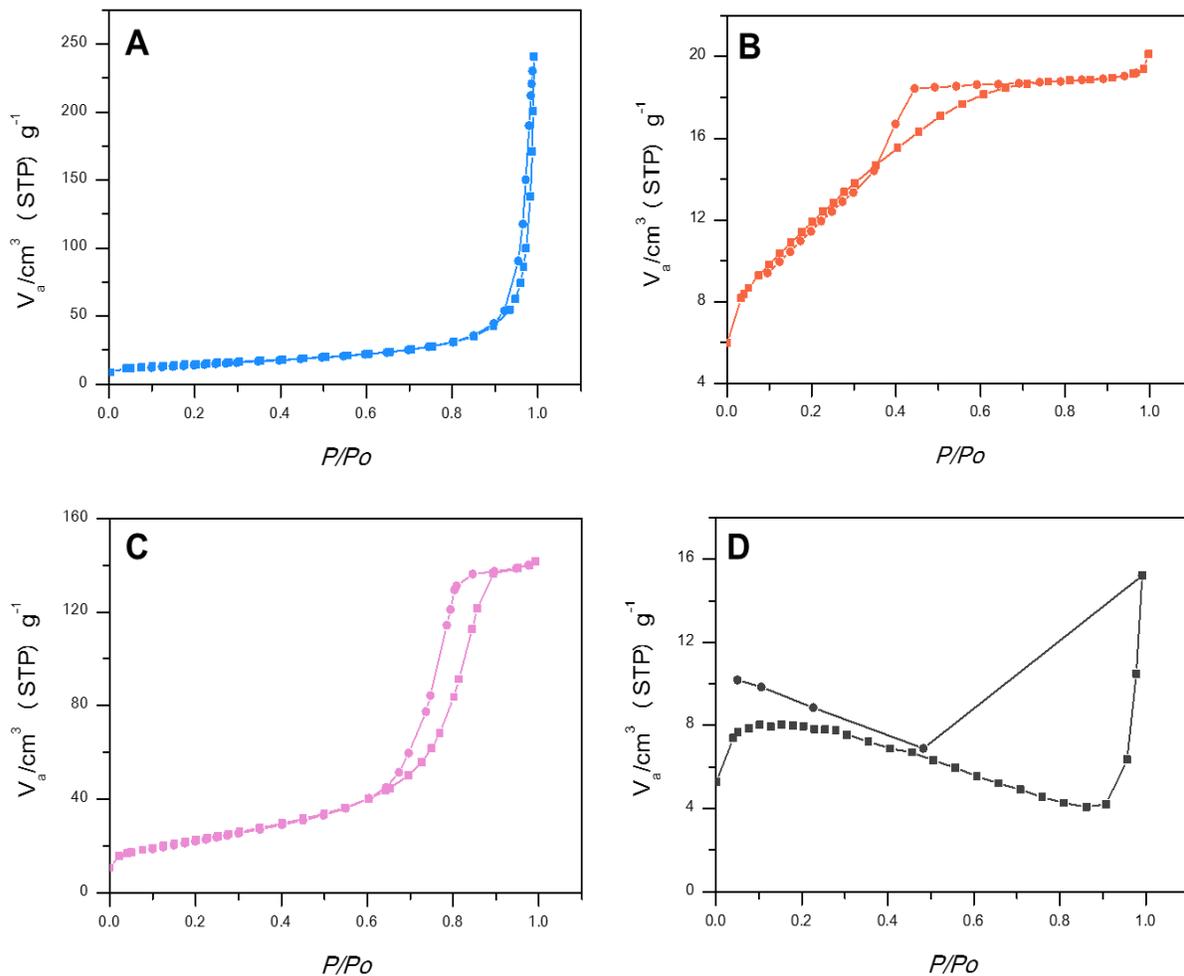
Con respecto al carbón se observa que cuando se encuentran presentes las partículas de titania y ceria incrementa su área específica, debido a la presencia de las partículas en la superficie del material [75], sin embargo se observa una disminución de área superficial específica del material C-Ti<sub>P25</sub> con respecto a lo reportado en la literatura de 50 m<sup>2</sup>/g [76] debido a la pérdida de cristalinidad del TiO<sub>2</sub> P25 en su fase cristalina anatasa. El incremento del área superficial del material C-Ti-Ce con respecto a los materiales C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti y C-Ce, se debe a la presencia de ceria, ya que se disminuye el tamaño de cristal en la fase anatasa estabilizando y mejorando la red porosa del material [77].

Tabla 3.1 Área superficial específica (BET).

<b>Material</b>	<b>Área específica superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (nm)</b>
<b>P-Ti</b>	50.6	0.358	28.3
<b>P-Ce</b>	43.6	0.003	2.8
<b>P-Ti-Ce</b>	80.9	0.219	10.8
<b>Carbón</b>	21.4	0.023	4.2
<b>C-Ti<sub>P25</sub></b>	28.2	0.007	9.9
<b>C-Ti</b>	53.7	0.004	3.0
<b>C-Ce</b>	59.3	0.005	3.3
<b>C-Ti-Ce</b>	313.2	0.195	2.5

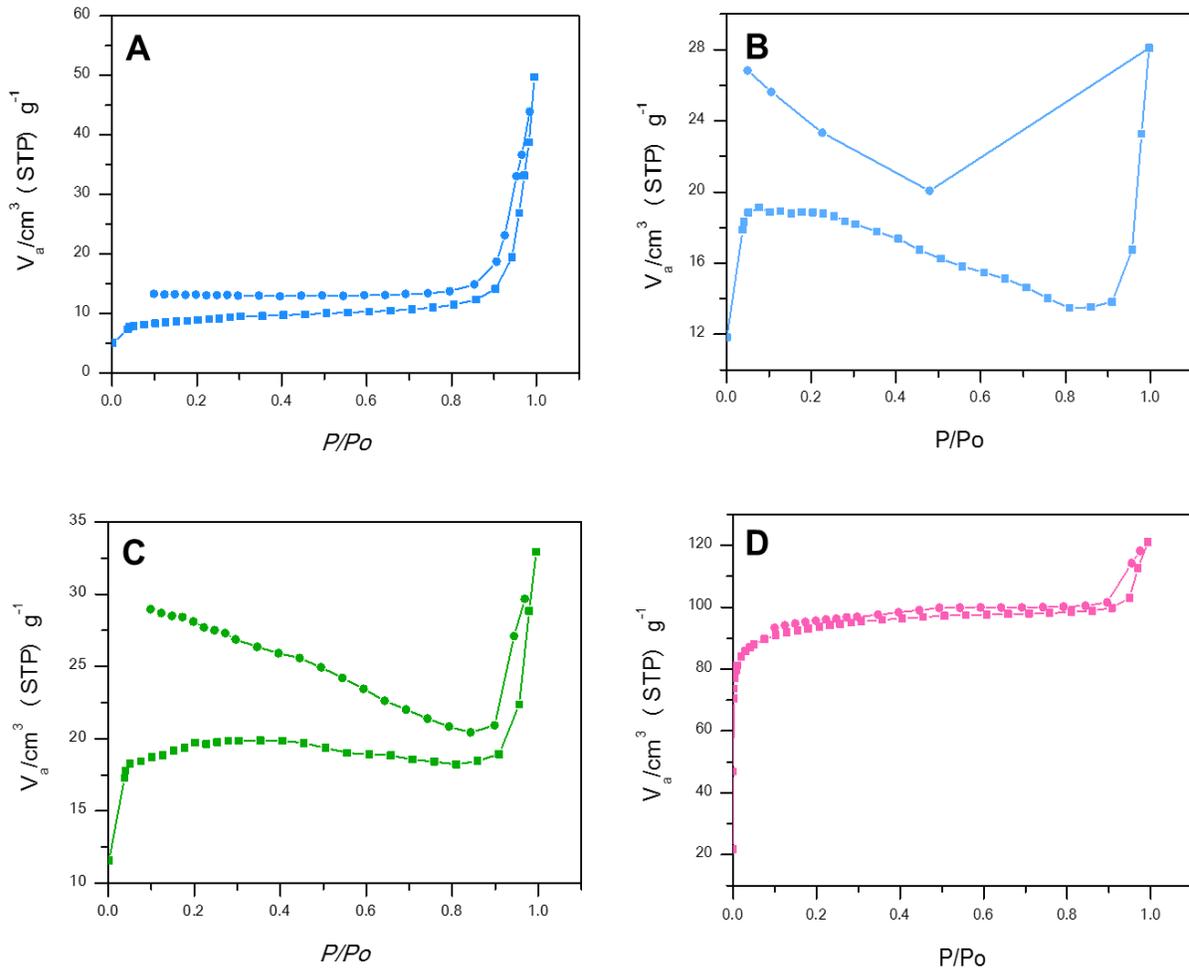
En la figura 3.15 se muestran las isotermas de sorción-desorción de N<sub>2</sub> en los materiales P-Ti (Fig. 3.15A), P-Ce (Fig. 3.15B), P-Ti-Ce (Fig. 3.15C) y carbón (Fig. 3.15D), en donde se observa que los primeros tres materiales presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la cual se refiere a materiales mesoporosos, es decir materiales que presentan un tamaño promedio de poro de 2-50 nm, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante la técnica de BET, sin embargo los material P-Ti y P-Ti-Ce presentan un tipo de histéresis tipo I, que son característicos de los materiales con aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, mientras que el material P-Ce presenta un bucle de histéresis tipo II, característica de los óxidos inorgánicos [78]. Para el carbón no fue posible observar con claridad qué tipo de isoterma

presenta, sin embargo por literatura los carbones presentan una isoterma de sorción tipo I, con un bucle de histéresis tipo I, característico de los materiales con poros estrechos en forma de hendidura, además se observa una caída brusca en la rama de sorción de nitrógeno en un rango de presiones relativas a partir de 0.42, lo que implica que el carbón posee un sistema de poros de radio entre 1.7 y 2 nm [79].



3.15. Isothermas de sorción-desorción de los materiales A) P-Ti, B) P-Ce, C) P-Ti-Ce y D) Carbón.

En la figura 3.16 se muestran las isotermas de sorción-desorción del material C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti, C-Ce y C-Ti-Ce, en donde debido a la presencia del carbón no se observa con claridad qué tipo de isoterma presentan, sin embargo tienen una tendencia del tipo IV, lo que corrobora que se tratan de materiales mesoporosos.



3.16. Isotermas de sorción-desorción de los materiales A) C-Ti<sub>P25</sub>, B) C-Ti, C) C-Ce y D) C-Ti-Ce.

### 3.6 Fotodegradación de fenol

En la figura 3.17 se muestran los espectros de fenol a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 y 100 mg/L), los cuales se obtuvieron por espectrofotometría UV-Vis. Los datos de la absorbancia se graficaron en función de la longitud de onda, en donde se observa que la absorbancia máxima se encuentra en la región visible a 508 nm.

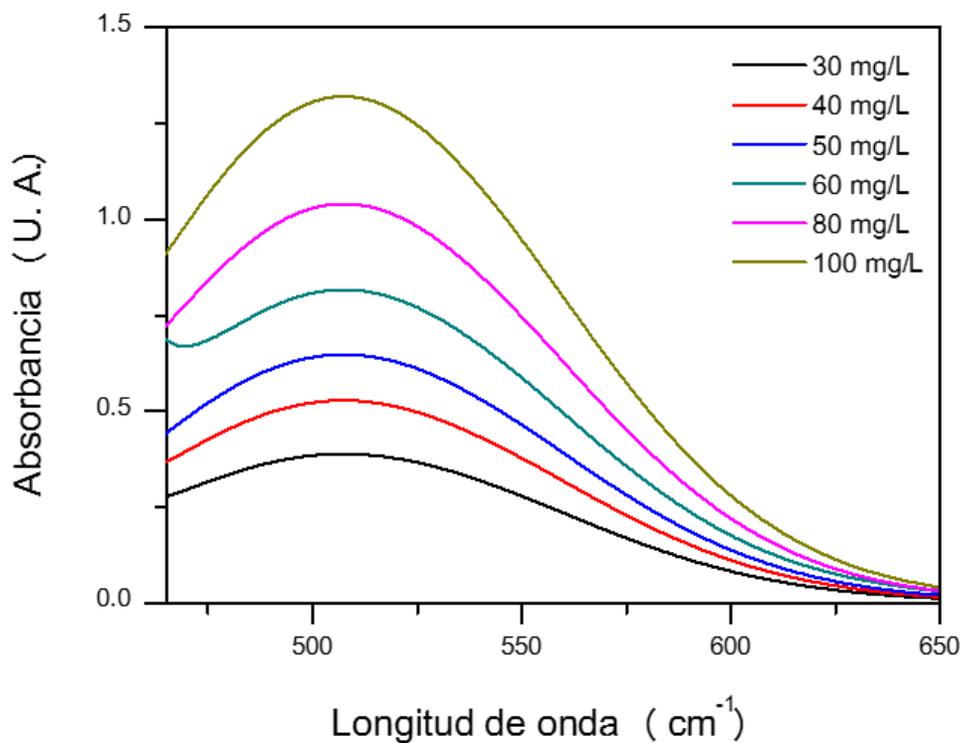
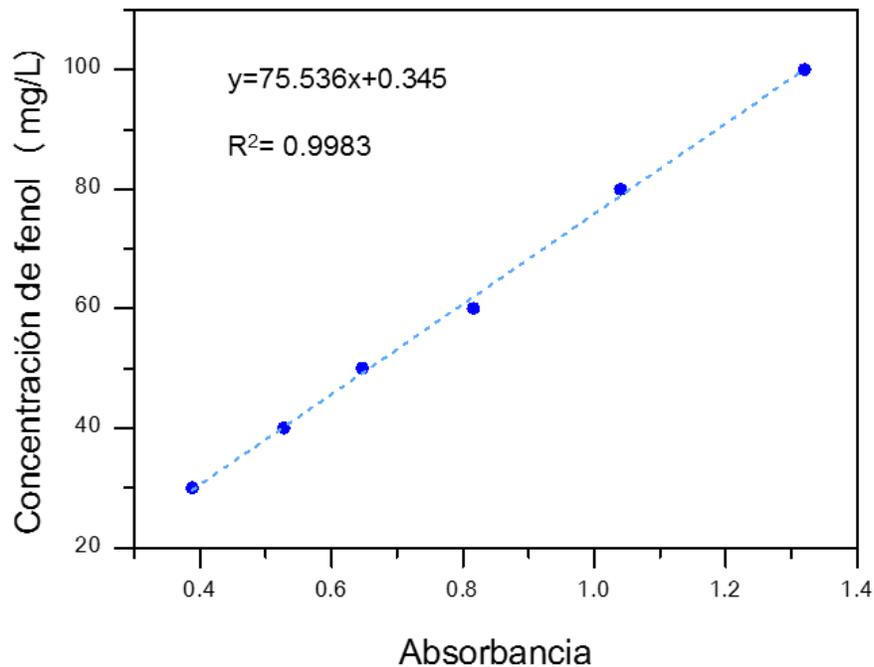


Figura 3.17. Espectros UV-vis del fenol.

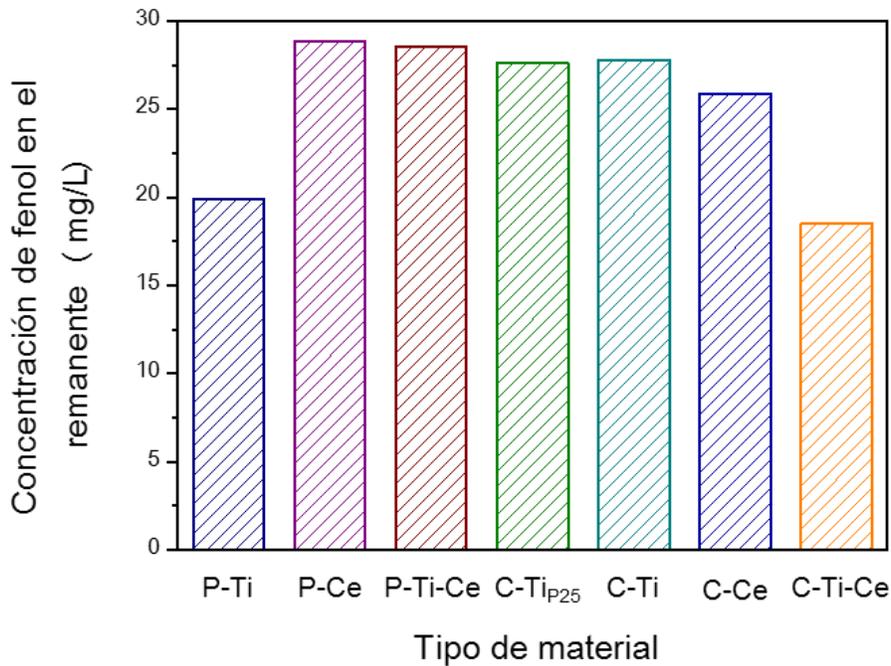
La curva de calibración obtenida (figura 3.18) se ajustó a una ecuación lineal con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.9983, lo que indica una relación lineal entre la concentración y la absorbancia, garantizando una mayor certeza en las lecturas de la determinación de fenol.



3.18. Curva de calibración del fenol.

En la figura 3.19 se presenta la concentración de fenol en el remanente después de la etapa de estabilización (fase oscura), en donde se observa que el material P-Ti presenta una sorción de 10 mg/L de fenol cuya concentración inicial es de 30 mg/L, mientras que los materiales P-Ce y P-Ti-Ce presentan una sorción de alrededor de 3 mg/L. La presencia del carbón como soporte incrementa el área superficial específica de los materiales, lo que permite que existan más sitios activos en los materiales [33] que interactúan con el medio incrementando la sorción de fenol, por ejemplo para el material C-Ti-Ce incrementa de 3 mg/L a 12 mg/L, sin embargo se observa que

cuando está presente el carbón y la titania, disminuye la sorción. Esto se debe a que de acuerdo con MEB las partículas se encuentran aglomeradas en la superficie del carbón, lo que no permite la adecuada interacción entre los sitios activos y el fenol en solución acuosa.



3.19. Concentración de fenol en el remanente después de la etapa de estabilización.

Con ayuda de la ecuación 3.1 se determinó la capacidad de sorción de los materiales cuando se encuentran en contacto con una solución de fenol a una concentración inicial de 30 mg/L.

$$q = \frac{c_0 - c_f}{m} * V \quad (3.1)$$

En donde  $q$  es la capacidad máxima de absorción (mg/g),  $C_0$  y  $C_f$  representan la concentración inicial y final respectivamente (mg/L),  $m$  es la masa del material (g) y  $V$  es el volumen de la solución (L).

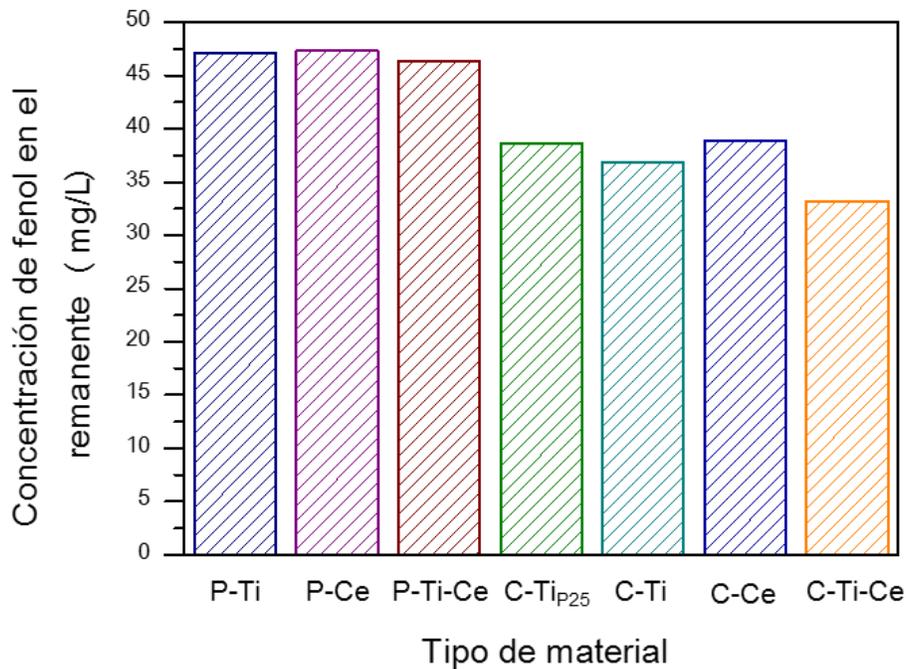
En la tabla 3.2 se muestran las capacidades de sorción de los materiales a los 30 min de contacto, en donde se observa que el material C-Ti-Ce presenta mayor capacidad de sorción debido a la formación de un mayor número de sitios activos en superficie. La baja capacidad de sorción de los materiales: C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti y C-Ce, puede estar relacionada con la disminución de su área específica que afecta también la formación de sitios activos, por lo que la remoción de fenol disminuye [80].

Tabla 3.2. Capacidad máxima de sorción para fenol (30 mg/L).

<b>Material</b>	<b>Capacidad de sorción (<math>\mu\text{mol fenol/g catalizador}</math>)</b>
<b>P-Ti</b>	103.8
<b>P-Ce</b>	9.5
<b>P-Ti-Ce</b>	12.11
<b>C-Ti<sub>P25</sub></b>	21.6
<b>C-Ti</b>	19.9
<b>C-Ce</b>	40.2
<b>C-Ti-Ce</b>	118.4

Cuando los materiales se encuentran en contacto con la solución de fenol con una concentración inicial de 50 mg/L el material P-Ti reduce la concentración de fenol sorbida debido a la pronta saturación del material, mientras que los materiales P-Ce

y P-Ti-Ce siguen manteniendo su capacidad de sorción de alrededor de 3 mg/L. Sin embargo, cuando las partículas se encuentran soportadas en el carbón incrementa su capacidad de sorción debido a que la presencia de carbón está favoreciendo determinadas interacciones entre los grupos superficiales (O-H) y la solución de fenol, generando un cambio en el comportamiento del sistema como se puede observar en la figura 3.20.



3.20. Concentración de fenol en el remanente después de la etapa de estabilización.

En la tabla 3.3 se presentan las capacidades máximas de los materiales cuando se encuentran en contacto con la solución de 50 mg/L a un tiempo de sorción de 30 min, en donde se observa que cuando las partículas se encuentran soportadas incrementa la sorción debido al cambio en el sistema, lo que permite que el adsorbato (fenol) tenga contacto con los sitios de superficie, incrementándose así la capacidad de sorción [81].

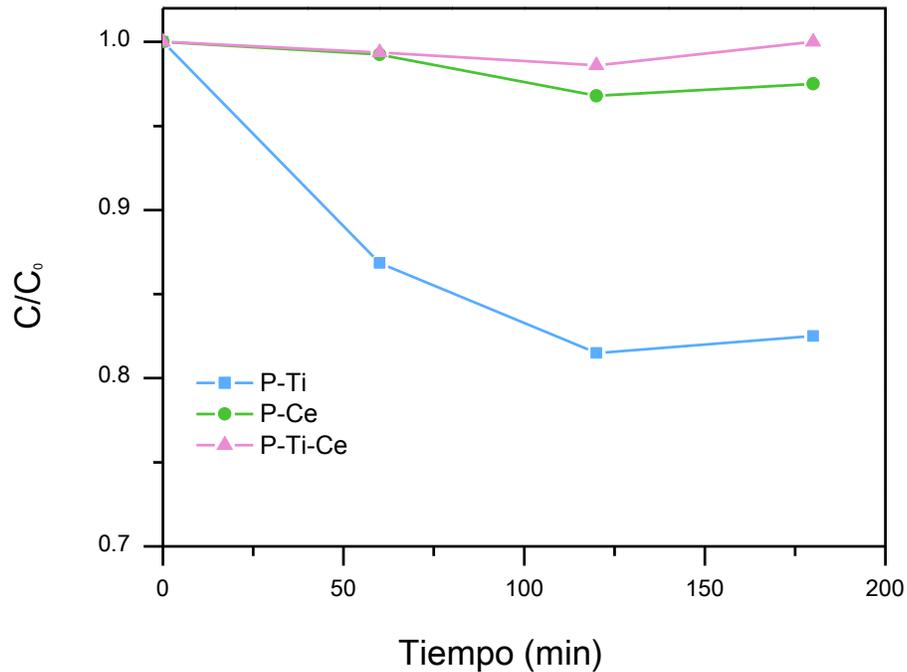
Tabla 3.3. Capacidad máxima de sorción para fenol (50 mg/L).

<b>Material</b>	<b>Capacidad de sorción (<math>\mu\text{mol fenol/g catalizador}</math>)</b>
<b>P-Ti</b>	22.3
<b>P-Ce</b>	20.0
<b>P-Ti-Ce</b>	58.0
<b>C-Ti<sub>P25</sub></b>	112.6
<b>C-Ti</b>	130.7
<b>C-Ce</b>	97.8
<b>C-Ti-Ce</b>	170.0

El proceso de degradación de la molécula de fenol se producirá por los  $\bullet\text{OH}$  superficiales generados en el proceso de transferencia de carga, el cual se encarga de la oxidación química del fenol adsorbidos en la superficie, generando intermediarios como la hidroquinona y catecol, el proceso de oxidación continuará hasta que el fenol y compuestos intermediarios sean convertidos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  de acuerdo a la reacción global (3.2).

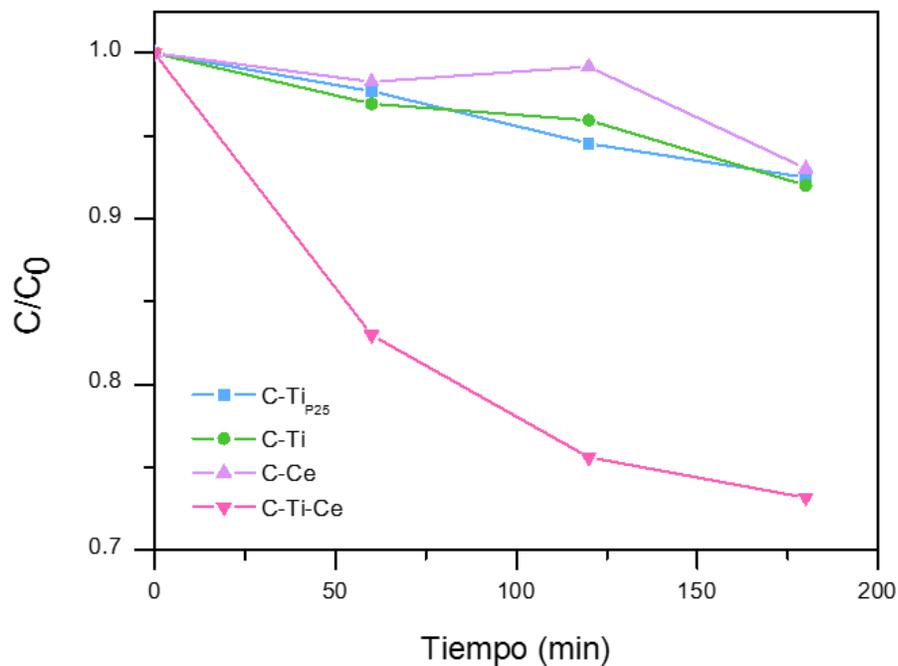


En la figura 3.21 se muestra el proceso de fotodegradación del fenol, en donde se observa que el material P-Ti presenta un rendimiento de fotodegradación de fenol al minuto 120 del 20%, el material P-Ce degrada solo el 4%, mientras que para el material P-Ti-Ce solo se observó una fotodegradación del 2%, este efecto perjudicial del CeO<sub>2</sub> sobre la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> es probablemente al efecto de blindaje del CeO<sub>2</sub> que reduce el número de fotones que pueden ser absorbidos por la titania [82].



3.21. Fotodegradación de fenol ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ) con materiales sin soporte.

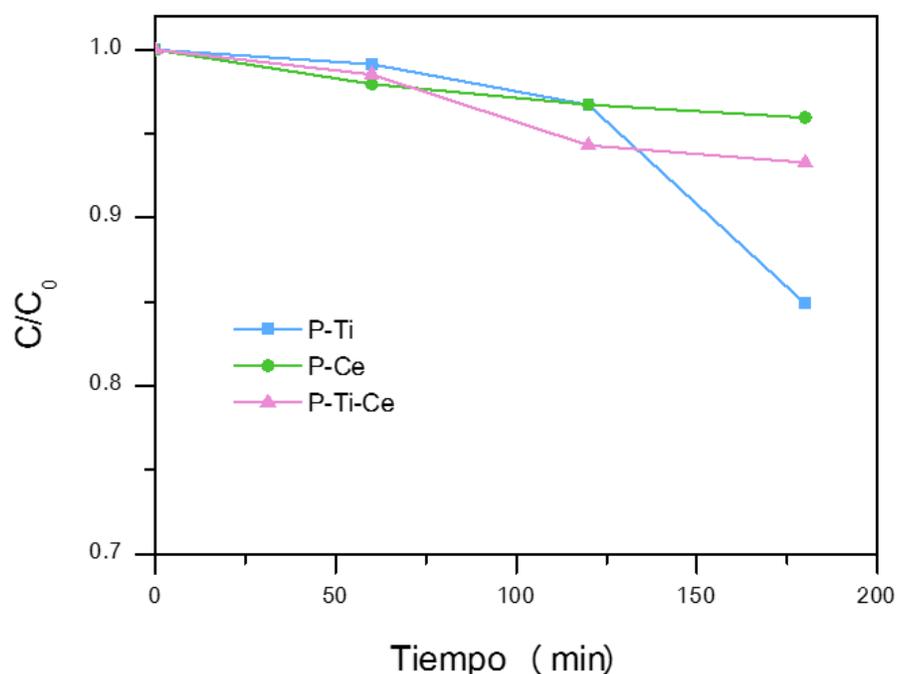
Los resultados de fotodegradación con los materiales compuestos se muestran en la figura 3.22, en donde se observa que los materiales C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti y C-Ce tienen un comportamiento parecido fotodegradando al minuto 180 alrededor del 14%, mientras que el material C-Ti-Ce presenta una fotodegradación de alrededor del 27%, el cual es mucho mayor al obtenido por los materiales P-Ti y P-Ti-Ce, por lo que se observa un comportamiento sinérgico entre el carbón, la titania y la ceria, debido a que esta última incrementa la red porosa del material permitiendo que los electrones fotogenerados puedan moverse a través de las cavidades del carbón, dejando un exceso de huecos en la banda de conducción de la titania los cuales pueden migrar a la superficie y reaccionar [83], además, la ceria también permite la captura con eficiencia de los electrones y huecos, que inhiben la recombinación de estos [84].



3.22. Fotodegradación de fenol ( $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ) con materiales soportados.

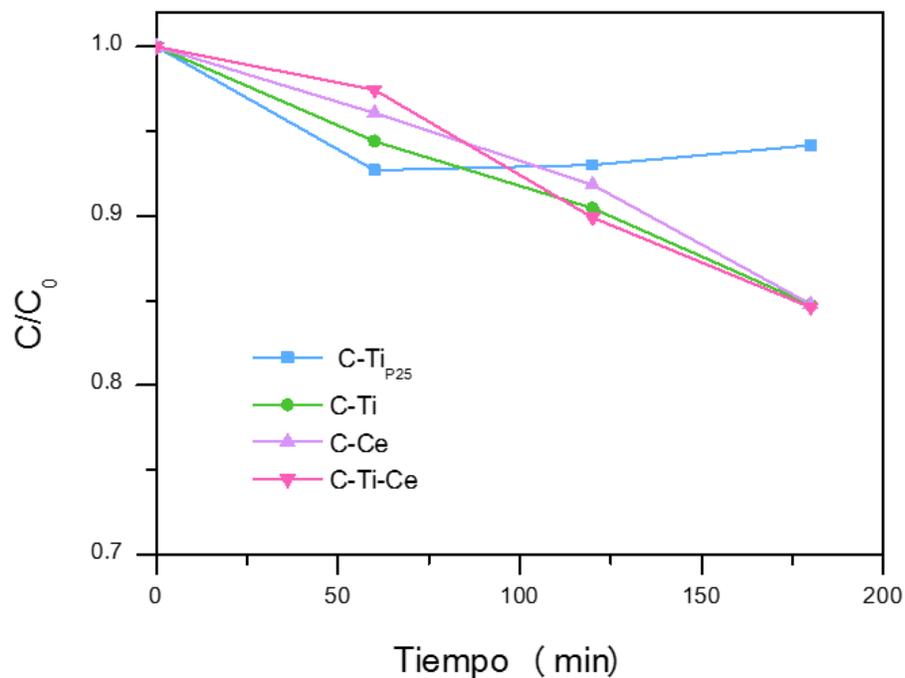
En la figura 3.23 se presentan los resultados de fotodegradación de fenol con una concentración inicial de 50 mg/L en contacto con los materiales preparados, en donde se observa que al minuto 120 los materiales P-Ti y P-Ce presentan un porcentaje de degradación del 3%, mientras que el material P-Ti-Ce presenta un porcentaje de fotodegradación del 6%.

En dicha figura también se observa que cuando la concentración de fenol es mayor, la velocidad de reacción de degradación disminuye, debido a la saturación de la superficie del catalizador [85]; el material P-Ti alcanza un rendimiento de fotodegradación del 15% en el minuto 180, mientras que para los materiales P-Ce y P-Ti-Ce a este tiempo se fotodegrada alrededor del 4% y 7% respectivamente, debido a que se encuentran en diferente proporción los grupos hidroxilo en la superficie de los materiales, lo cual inhibe la formación de radicales hidroxilo [86].



3.23. Fotodegradación de fenol ( $C_0= 50$  mg/L) con materiales sin soporte.

En la figura 3.24 se muestra los resultados de la degradación de fenol con una concentración inicial de 50 mg/L en contacto con los materiales soportados en carbón, en donde se observa que los materiales C-Ti, C-Ce y C-Ti-Ce tienen un comportamiento similar, degradando al minuto 180 alrededor del 15% de fenol, comparando el resultado que presenta el material C-Ti-Ce en contacto con una solución de 30 mg/L de fenol, se observa que al incrementar la concentración, disminuye el porcentaje de degradación debido a que al tener mayor concentración de fenol en el sistema incrementa la sorción, generando así una saturación en su superficie [87], o bien que al estar incrementando la concentración del contaminante también se aumenta la cantidad de subproductos (catecol, hidroquinona, benzoquinona [88]) que pueden estar interfiriendo en la degradación.



3.24. Fotodegradación de fenol ( $C_0= 50$  mg/L) con materiales soportados.

Para el material C-TiP<sub>25</sub> se observa que después del minuto 60 comienza a observarse el proceso de fotodesorción, el cual ocurre en dos etapas, una primera en la que los fotones extraen electrones del material y una segunda etapa posterior en la que éstos forman cargas en la superficie que hacen que las moléculas del fenol sorbidas en la capa superficial de material sean desorbidas, aunado a que los huecos fotogenerados también pueden interactuar con las moléculas de O<sub>2</sub> absorbidas [89].

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se mostró que fue posible obtener un material carbonoso a partir de la pirólisis de la cáscara de naranja.

La síntesis empleada para la obtención de los materiales P-Ti, P-Ce y P-Ti-Ce a partir del propóxido de titanio y nitrato cérico amoniacal, permitió obtener partículas esféricas de talla nanométrica, además mediante esta síntesis fue posible acondicionar la cáscara de naranja con partículas, que después del proceso de pirolisis se obtuvieron materiales compuestos

La morfología y tamaño de las partículas de los materiales C-Ti<sub>P25</sub>, C-Ti, C-Ce, C-Ti-Ce no cambia con respecto a las partículas sin soporte (P-Ti, P-Ce y P-Ti-Ce).

Las partículas de óxido de titanio (P-Ti) sintetizadas presentan principalmente la fase cristalina del rutilo, mientras que las partículas de óxido de cerio (P-Ce) presentan la fase cristalina cerianita, cuando las partículas se encuentran en el mismo sistema (P-Ti-Ce) se observan las fases cristalinas anatasa y cerianita; por otro lado, cuando las partículas están soportadas en el carbón se observa mayoritariamente la fase amorfa que presenta este material.

El material compuesto por óxido de titanio-cerio soportado en el carbón (C-Ti-Ce) presenta mayor área superficial específica con respecto a los demás materiales, debido a que la ceria incrementa la red porosa. Los resultados que se obtuvieron mediante la prueba de fotodegradación de fenol muestran que el material C-Ti-Ce es una alternativa para el uso en el tratamiento de aguas en cuya composición se encuentre el fenol.

## 5. FUENTES CONSULTADAS

- [1] Gao J., Liu M., Song H., Zhang S. Qian Y. (2016). "Highly-sensitive electrocatalytic determination for toxic phenols based on coupled cMWCNT/cyclodextrin edge-functionalized graphene composite". *Journal of Hazardous Materials* 318, 99–108.
- [2] Seftel E. M., Niarchos M., Mitropoulos Ch., Mertens M., Vasant E. F., Cool P. (2015). "Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO<sub>2</sub>@LDH clay nanocomposites". *Catalysis Today* 252, 120-127.
- [3] Berenguer R., Sieben J. M., Quijada C., Morallón E. (2016). "Electrocatalytic degradation of phenol on Pt- and Ru-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb anodes in an alkaline médium". *Applied Catalysis B: Environmental* 199, 394–404
- [4] Han T., Xiao Y., Tong M., Huang H., Liu D., Wang L., Zhong C. (2015), "Synthesis of CNT@Mil-68(Al) composites with improved adsorption capacity for phenol in aqueous solution". *Chemical Engineering Journal* 275, 134-141.
- [5] Cheng W. P., Gao W., Cui X, Ma J. H., Li R. F. (2016). "Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 62, 192–198.
- [6] Yang S., Gao M., Luo Z., Yang Q. (2015). "The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol". *Chemical Engineering Journal* 268, 125-134.
- [7] Nour T. A., Ghadir A. E., Farag S. H. (2015). "Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes". *Journal of Advanced Research* 6, 405-415.
- [8] Alshehri S. M., Naushad M., Ahamad T., Alothman Z. A., Aldalbahi A. (2014). "Synthesis, characterization of curcumin based ecofriendly antimicrobial bio-adsorbent for the removal of phenol from aqueous medium". *Chemical Engineering Journal* 254, 181-189.
- [9] Medina-Valtierra J., Moctezuma E., Sánchez-Cárdenas M. Frausto-Reyes C. (2005). "Global photonic efficiency for phenol degradation and mineralization in

- heterogeneous photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 174, 246–252.
- [10] Tao Y., Cheng Z. L., Ting K. E., Yin X. J. (2013). “Photocatalytic Degradation of Phenol Using a Nanocatalyst: The Mechanism and Kinetics”. *Journal of Catalysts* 2013, 1-6.
- [11] Saket O. M., Khatamian M., Nofouzi K., Yavari A. (2014).”Study on crystallinity and morphology controlling of titania using acrylamide gel method and their photocatalytic properties”. *Advanced Powder Technology* 25, 1634-1642.
- [12] Naeem K., Ouyang F. (2013). “Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide”. *Journal of Environmental Sciences* 25, 399–404.
- [13] Choquette-Labbé M., Shewa W. A., Lalman J. A. Shanmugam S. R. (2014). “Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO<sub>2</sub> Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology”. *Water*, 1785-1806.
- [14] Geissman T. A., (1974). “Principles of Organic Chemistry”. Editorial Reverté, S. A., 733-734.
- [15] Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. (2003). “Environmental organic chemistry”. Wiley-Interscience 2a edición, 1204.
- [16] Jungclaus G., Avila V., Hites R. (1978). “Organic compounds in an industrial wastewater: A case study of their environmental impact”. *Environmental Science and Technology* 12, 88-96.
- [17] Huang D., Liu W., Wu Z., Zhao Y., Yin h., Ding L., Hu N., Li H., Zheng H. (2017). “The separation of catechol and phenol with each other by two-stage batch foam fractionation”. *Chemical Engineering Journal* 308, 683–691.
- [18] Tang W., Huang H., Gao Y., Liu X., Yang X., Ni H., Zhang J. (2015). “Preparation of a novel porous adsorption material from coal slag and its adsorption properties of phenol from aqueous solution”. *Materials and Design* 88, 1191–1200.

- [19] Yu L., Chen J., Liang Z., Xu W., Chen L., Ye D. (2016). "Degradation of phenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst". Separation and Purification Technology 171, 80–87.
- [20] Suhadolnik L., Pohar A., Likozar B., Ceh M. (2016). "Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO<sub>2</sub>-nanotube fixed-bed microreactor". Chemical Engineering Journal 303, 292–301.
- [21] Wang Q., Li H., Yang J., Sun Q., Li Q., Yang J. (2016). "Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". Applied Catalysis B: Environmental 192, 182–192.
- [22] Jaramillo- Páez C., Navío J. A., Hidalgo M. C., Bouziani A., El Azzouzi M. (2017). "Mixed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> oxides for photoassisted hetero-Fenton degradation of Methyl Orange and Phenol". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 332, 521–533.
- [23] Babuponnusami A., Muthukumar K. (2012). "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes". Chemical Engineering Journal 183, 1–9.
- [24] Yehia F. Z., Eshaq G., Rabie A. M., Mady A. H., El Metwally A. E. (2015). "Phenol degradation by advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation". Egyptian Journal of Petroleum 24, 13–18.
- [25] Nickheslat A., Amin M. M., Izanloo H., Fatehizadeh A., Mousavi M. S. (2013). "Phenol photocatalytic degradation by advanced oxidation process under ultraviolet radiation using titanium dioxide". Journal of Environmental and Public Health 2013, 1-9.
- [26] Gar A. M., Tawfik A. (2014). "Solar Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide". International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering 8, 144-147.
- [27] Prabha I., Lathasree S. (2014). "Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies". Materials Science in Semiconductor Processing 26, 603-613.

- [28] Suzuki H., Araki S., Yamamoto H. (2015). "Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water". *Journal of Water Process Engineering* 7, 54-60.
- [29] Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M. A., López Zamora S. M., GilPavas E., Bojarska J., Kozanecki M., Rynkowski J. M. (2015). "Transition metal loaded TiO<sub>2</sub> for phenol photo-degradation". *Comptes Rendus Chimie* 18, 1170-1182.
- [30] Abdelouahab R. H., Abdelouahab R. Z. (2015). "Photodegradation of phenol in aqueous solution using Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts". *International Journal of Innovation and Applied Studies* 8, 660-672.
- [31] Carpio E., Zuñiga P., Ponce S., Solis J., Rodríguez J., Estrada W. (2005). "Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228, 293–298.
- [32] Caimei F., Peng X., Yanping S. (2006). "Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> Doped with Cerium and Its Photocatalytic Activity". *Journal of Rare Earths* 24, 309 – 313.
- [33] Hao C., Li J., (2015). "Enhancement of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with CeO<sub>2</sub> and supported on SiO<sub>2</sub> for phenol degradation" *Applied Surface Science* 331, 17–26.
- [34] Krishna R. J., Durgakumari V., Subrahmanyam M., Sreedhar B. (2009). "Structure and photocatalytic activity studies of TiO<sub>2</sub>-supported over Ce-modified Al-MCM-41". *Materials Research Bulletin* 44, 1540–1546.
- [35] Shaari N., Tan S. H., Mohamed A. R. (2012). "Synthesis and characterization of CNT/Ce-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for phenol degradation". *Journal of Rare Earths* 30, 651-658.
- [36] Peiró A. M., Ayllón A., Peral J., Doménech X. (2001). "TiO<sub>2</sub> photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds". *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 359-373.
- [37] Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W. (2004). "Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213, 225–230.
- [38] Gaya U. I. (2014). "Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids". Springer Dordrecht Heidelberg London, 26.

- [39] Ribeiro A., Nunes C., Pereira M., Silva A. (2015). "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU". *Environment International* 75, 33–51.
- [40] Jaramillo P.C. A., Taborda O. G. (2006). "La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes". *Revista Universidad de Caldas*, 71-78.
- [41] Ahmed C., Rasul M. G., Martens W., Brown R., Hashib M. A. (2010). "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments". *Desalination* 261, 3-18.
- [42] Schiavello M. (1997). "Heterogeneous photocatalysis". John Wiley & Sons, 112-113.
- [43] Ochoa Y., Ortigón Y., Rodríguez P. J. E. (2010). "Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema". *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*, 29-40.
- [44] Gao X., Jiang Y., Zhong Y., Luo Z., Cen K. (2010). "The activity and characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>". *Journal of Hazardous Materials* 174, 734-739.
- [45] Zhang G., Teng F., Zhao C., Chen L., Zhang P., Wang Y., Gong C., Zhang Z., Xie E. (2014). "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/carbon@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite prepared by two-step hydrothermal method". *Applied Surface Science* 311, 384-390.
- [46] Aslam M., Qamar M. T., Soomro M. T., Ismail M. I. I., Salah N., Almeelbi T., Gondal M. A., Hameed A. (2016). "The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub> for the degradation of phenol and its derivatives". *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 391–402.
- [47] Luna, D., González, A., Gordona, M., Martín, N. (2007). "Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco". Tesis profesional. UAM- Azcapotzalco. México D.F.

- [48] Désaunay T., Ringuedé A., Cassir M., Labat F., Adamo C. (2012). "Modeling basic components of solid oxide fuel cells using density functional theory: Bulk and surface properties of CeO<sub>2</sub>". *Surface Science* 606, 305–311.
- [49] Solís F. J., Téllez M. M., Tirado A. R., Durán B. M. (2012). "Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña". *Tecnología, Ciencia, Educación* 27, 36-48.
- [50] Santos C., Dweck J., Silva V. R., Rosa A. H., Cardoso L. (2015). "Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents". *Bioresource Technology* 196, 469–479.
- [51] Rezzadori K., Benedetti S., Amante E. R. (2012). "Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products". *Food and Bioproducts Processing* 90, 606–614
- [52] Sánchez O. R., Balderas H. P., Flores R. N., Roa M. G., Saucedo L. J., Castro M. A. J. (2012). "Gamma Irradiation Induced Degradation of Orange Peels". *Energies* 5, 3051-3063.
- [53] Thakkar J., Kumar A., Ghatora S., Canter C. (2016). "Energy balance and greenhouse gas emissions from the production and sequestration of charcoal from agricultural residues". *Renewable Energy* 94, 558-567.
- [54] Kim Y. M., Jae J., Lee H. W., Han T. U., Lee H., Park S. H., Kim S., Watanabe C., Park Y. K. (2016). "Ex-situ catalytic pyrolysis of citrus fruit peels over mesoporous MFI and Al-MCM-41". *Energy Conversion and Management* 111, 1-13.
- [55] Zhang L., Chunbao X., Champagne P. (2010). "Overview of recent advances in termochemical conversión of biomasa". *Energy Conversion and Management* 51, 969-982.
- [56] Cervantes R. M. (2014). "Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el metodo sol-gel". *Universidad Nacional de Educación a Distancia Madrid*, 138-165.
- [57] Skoog, D. A., HollSilva Ver, F. J., Nieman, T. A. (1992). "Principios de Análisis instrumental". 5ta.Edición, Mc Graw Hill, 409-434.

- [58] Legras A., Kondor A., Heitzmann M. T., Truss R. W. (2015). "Inverse gas chromatography for natural fibre characterization: Identification of the critical parameters to determine the Brunauer–Emmett–Teller specific surface area". *Journal of Chromatography A* 1425, 273-279.
- [59] Djilani C., Zaghdoudi R., Modarressi A., Rogalski M., Djazi F., Lallam A. (2012). "Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste". *Chemical Engineering Journal* 189-190, 203-212.
- [60] Mechaty F., Bouchelta C., Medjram M., Benrabaa R., Ammouchi N. (2015). "Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N<sub>2</sub>/microwave radiations". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 1928–1938.
- [61] Miranda R., Bustos M. D., Sosa B. C., Gutiérrez V. M., Rodríguez C. M. (2009). "Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 245-251.
- [62] Spurr R.A., Myers H. (1957). "Quantitative analysis of anatase–rutile mixtures with an X-ray diffractometer". *Analytical Chemistry* 29, 760–762.
- [63] Xia J., Peng T., Li R., Peng Z., Yan C. (2006). "Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles". *Journal of Solid State Chemistry* 179, 1161–1170.
- [64] Schmuelling G., Placke T., Kloepsch R., Fromm O., Meyer H. W., Passerini S., Winter M. (2013). "X-ray diffraction studies of the electrochemical intercalation of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anions into graphite for dual-ion cells". *Journal of Power Sources* 239, 563-571.
- [65] Baccar R., Bouzid J, Feki M., Montiel A. (2009). "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions". *Journal Hazardous Materials* 162, 1522-1529.
- [66] Tsai J. H., Chiang M., Huang G. Y., Chiang H. L. (2008). "Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent comercial granular activated carbon and activated carbon fibers". *Journal Hazardous Materials* 154, 1183-1191.

- [67] Escudero C., Gabaldon C., Marzal P., Villaescusa I. (2008). "Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes". *Journal Hazardous Materials* 152, 476-485.
- [68] Valente J. M., Nunes P., Carrott P. J. M., Manuela M., Ribeiro C. L., Macias G. A., Díaz D. M. (2008). "Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation". *Fuel Processing Technology* 89, 262-268.
- [69] Chen B., Chen Z. (2009). "Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures". *Chemosphere* 76, 127-133.
- [70] Pérez A. B., Aguilar M. I., Meseguer V. F., Ortuño J. F., Sáez J., Lloréns M. (2009). "Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: batch and continuous studies". *Chemical Engineering Journal* 155, 199-206.
- [71] Ahmad A. L., Loh M. M., Aziz J. A. (2007). "Preparation and characterization of activated carbon from oil palm Wood and its evaluation on Methylene blue adsorption". *Dyes Pigments* 75, 263-272.
- [72] Bosch R. F., Gimeno A. J. V., Maya M. M. C. M. (2002). "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method". Application to geological samples, *Talanta* 8, 811-821.
- [73] Yan Q. Su X., Huang Z., Ge C. (2006). "Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders". *Journal of the European Ceramic Society* 26, 915-921.
- [74] Mohammadi M. R., Fray D. J. (2010). "Nanostructured TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides by an aqueous sol-gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties". *Sensors and Actuators B* 150, 631-640.
- [75] García-Rosales G., Longoria-Gándara L. C., Martínez-Gallegos S., González-Juárez J. (2013). "Synthesis and Characterization of Carbon Conditioned with Iron Nanoparticles Using Pineapple-Peel". *Advances in Nanoparticles* 2, 384-390.
- [76] Belver C., Bedia J., Álvarez-Montero M.A., Rodríguez J.J. (2016) "Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO<sub>2</sub>/clay heterostructures". *Catalysis Today* 266, 36-45.

- [77] Rajashekhar E. K., Devi G. L. (2009). "Polymorphic phase transformation of Degussa P25 TiO<sub>2</sub> by the chelation of diaminopyridine on TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> octahedron: Correlation of anatase to rutile phase ratio on the photocatalytic activity". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374–375, 12–21
- [78] Liu J., Wang L., Fei Z., Chen X., Tang J., Cui M., Qiao X. (2016). "Structure and properties of amorphous CeO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> catalyst and its performance in the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>". *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 44, 954-960.
- [79] Martín M. J. M. "Adsorción física de gases y vapores por carbones", capítulo 4 Secretaria de Publicaciones de la Universidad de Alicante ISBN 84-86809-33-9, 52.
- [80] Hadi D. M., Mostofi M., Alimohammadi M., McKay G., Yetilmezsoy K., Albadarin A. B., Heibati B., AlGhouti M., Mubarak N. m., Sahu J. N. (2016). "High-performance removal of toxic phenol by single-walled and multi-walled carbon nanotubes: Kinetics, adsorption, mechanism and optimization studies". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 35, 63–74.
- [81] Lorenc-Grabowska E., Diez M. A., Gryglewicz. (2016). "Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons". *Journal of Colloid and Interface Science* 469, 205–212.
- [82] Li Z., Sheng J., Zhang Y., Li X., Xu Y. (2015). "Role of CeO<sub>2</sub> as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167, 313–319.
- [83] Dong Y., Tang D., Li c. (2014). "Photocatalytic oxidation of methyl orange in water phase by immobilized TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube nanocomposite photocatalyst" *Applied Surface Science* 296, 1–7.
- [84] Liu H., Wang M., Wang Y., Liang Y., Cao W. Su Y. (2011). "Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 223, 157– 164.
- [85] López-Zamora S. M., GilPavas E., Gómez-García M. A., Dobrosz-Gómez I. (2014). "Foto-degradación de fenol sobre catalizadores de TiO<sub>2</sub> y Mo/TiO<sub>2</sub>. La

- metodología de superficie de respuesta como herramienta de optimización”. Información Tecnológica 25, 3-12.
- [86] Contreras R. J. C. (2014). “Síntesis y caracterización de hidrotalcitas impregnadas con  $\text{TiO}_2$  para la fotodegradación de fenol”. Tesis para la obtención de maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca 54-59
- [87] El Saliby I., Shahid M., McDonagh A., Kyong S. H., Kim J. (2012). “Photodesorption of organic matter from titanium dioxide particles in aqueous media”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 1774–1780.
- [88] Moctezuma E., López-Barragan M. A., Zermeño-Resendiz B. B. (2016). “Rutas de reacción para la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol bajo diferentes condiciones experimentales”. Revista Mexicana de Ingeniería Química 15, 129-137.
- [89] Yates J T. (2009). “Photochemistry on  $\text{TiO}_2$ : Mechanisms behind the surface chemistry”. Surface Science 603, 1605–1612.