ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

ESTUDIO DEL EFECTO DEL DOPAJE CON COBRE, HIERRO Y MANGANESO EN EL CATALIZADOR DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-C_3N_4) SINTETIZADO A PARTIR DE UREA, EN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

TATIANA KARINA VALENZUELA TAYA
tatyvalenzuela05@gmail.com

DIRECTORA: ING. FLORINELLA MUÑOZ, PhD.
florinella.munoz@epn.edu.ec

Quito, Septiembre 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Tatiana Karina Valenzuela Taya, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

_____

Tatiana Karina Valenzuela Taya

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Tatiana Karina Valenzuela Taya, bajo mi supervisión.

_____

Ing. Florinella Muñoz PhD.
DIRECTORA DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto interno PII-DCN-004-2015: “Estudio del efecto del dopaje con metales del catalizador de nitruro de carbono grafítico en la reacción fotocatalítica de oxidación del alcohol bencílico y en la degradación de colorantes azoicos.”, que se ejecuta en el Departamento de Ciencias Nucleares.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por las fuerzas de cada mañana, por su provisión, amor y su cuidado, porque sin ti Dios no soy nada.

A mis padres por su apoyo incondicional, por sus consejos y su gran ejemplo de dedicación y empeño.

A Washito mi esposo, por poner su confianza en mí y brindarme de su amor y su apoyo, gracias por acompañarme en cada reto que he tenido que atravesar! TE AMO!

A cada uno de mis profesores de la facultad de Ingeniería Química, gracias por impartir sus conocimientos y enseñarme que lo único imposible es lo que no se intenta, Gracias!

A la Dra. Florinella Muñoz, por acogerme bajo sus alas y brindarme la oportunidad de culminar la carrera en su prestigioso departamento.

AL Dr. Roberto Dante por ser el mentor de este proyecto, la persona que propuso realizar este proyecto de investigación y la guía en el desarrollo de este tema de proyecto de titulación, gracias por haber venido desde tan lejos y permitirme ser parte de su prestigioso trabajo y doy gracias a Dios por la oportunidad tan grata de conocerlo.

Al Ing. Francisco Quiroz por su colaboración y la vital ayuda en la realización de este proyecto, por su disposición y amistad, gracias.

A mis compañeros de la carrera, en especial a Pancho Heredia porque fue mi compañero y amigo en los primero semestres de la carrera, a Martin Ochoa por acompañarme en los semestres intermedios de la carrera, por ayudarme incluso cuando estaba delicada de salud, gracias “Tin”, a Jenny Olmos mi amiga, con la

que pude compartir tantas alegrías pero también tristezas, gracias por ser tan buena amiga Jenisita, a Ivan Villareal, amigo como los que ya no hay, gracias por acolitarme en todo, fuiste de gran apoyo en muchos momentos y un reto imposible en las caminatas.

A Carina Tipán, doy gracias a Dios por haber conocido a una chica tan genial, tan determinada y alegre, gracias Cari por tu valiosa amistad, a Danilo Guanoluisa mi amigo friki, gracias por haber sido mi amigo y compañero los últimos semestres de la carrera, gracias por prestarme tus libros, por llevarme a los cosplays y a cuanta cosa divertida que se te ocurría, gracias por acolitarme en las caminatas, en las carreras y por haber estado en las buenas y en las malas, por ser un buen amigo y por último pero no menos importante, a la Paito Zarate por ser así, tan linda y por brindarme su amistad.

A mis hermanos, Mireya, Evelyn, Ximena e Ismael Valenzuela por estar conmigo siempre, los amo mucho.

Un agradecimiento muy especial a todos y cada uno de los compañeros que conforman el grupo de trail Búhos Andinos de Ingeniería Química, son como mis hermanos, gracias por tantos retos y metas alcanzadas.

DEDICATORIA

A Dios porque de Él son todas las cosas.

A mis padres Fernando Valenzuela y Lourdes Taya

Y a mi amigo y compañero de la vida Washington Altamirano.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
ABREVIATURAS		xii
RESUMEN		xiii
INTRODUCCIÓN		xv
1	**REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**	1
1.1	Catálisis heterogénea	1
	1.1.1 Generalidades	1
	1.1.2 Aspectos fundamentales de la catálisis	2
	1.1.3 Proceso de catálisis heterogénea	4
	1.1.4 Caracteristicas de catalizadores heterogéneos y tipos	8
1.2	Oxidación de alcoholes	10
	1.2.1 Alcoholes	10
	1.2.2 Oxidación	12
	1.2.2.1 Oxidación con ácido crómico	13
	1.2.2.2 Oxidación con clorocromato de piridinio (PCC)	13
	1.2.2.3 Oxidación con oxido de plata	13
	1.2.2.4 Oxidación catalítica	13
1.3	Fotocatálisis	14
	1.3.1 Semiconductor	15
	1.3.2 Aplicaciones de la fotocatálisis	18
	1.3.3 Fuentes de Energía Luminosa	20
	1.3.4 Procesos de oxidacion avanzada y catálisis heterogénea	22
1.4	Nitruro de carbono: síntesis y aplicaciones	25
	1.4.1 Características y propiedades	25
	1.4.2 Síntesis	28
	1.4.3 Aplicaciones	31
2	**PARTE EXPERIMENTAL**	33
2.1	Determinación del tiempo de reacción para la síntesis de nitruro de carbono grafítico (g-c_3n_4), a partir de urea, en condiciones puras y dopado con sales de cobre, hierro y manganeso, mediante el tratamiento térmico de pirólisis a 600 °C	33
	2.1.1 Reactivos y equipos	33
	2.1.2 Metodología	34
2.2	Caracterización de los nitruros de carbono sintetizados, puro y dopados con los metales de cobre, hierro y manganeso, mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de	

fotoelectrones por rayos X (XPS), espectrofotometría UV-VIS, fotoluminiscencia, análisis termo gravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) 35
2.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) 35
2.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) 36
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX). 36
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 36
2.2.5 Espectrofotometría UV-VIS 37
2.2.6 Fotoluminiscencia 37
2.2.7 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) 37

2.3 Determinación de la influencia del tipo de catalizador de nitruro de carbono grafitico (G-C_3N_4) puro y dopado con metales, en el rendimiento de la oxidación del alcohol bencílico 38
2.3.1 Desarrollo del método de análisis en el equipo hplc para alcohol bencílico, bezaldehído y ácido benzoico 38
2.3.1.1 Reactivos Utilizados 38
2.3.1.2 Métodos 39
2.3.1.3 Elaboración de las curvas de calibración 39
2.3.2 Reacción de oxidación del alcohol bencílico 40
2.3.2.1 Reactivos y equipos 40
2.3.2.2 Tratamiento con peróxido de hidrogeno 40
2.3.2.3 Tratamiento con oxígeno 41

2.4 Evaluación de la cinética de la reacción de la oxidación del alcohol bencílico con cada tipo de catalizador de nitruro de carbono grafítico (G-C_3N_4). 43

2.5 Valoración de la capacidad de reutilización del catalizador en la cinética de reacción con el nitruro de carbono grafítico que haya presentado los mejores resultados en el rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico 44

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 46

3.1 Resultados de la síntesis de nitruro de carbono 46

3.2 Caracterización los nitruros de carbono sintetizados, puro y dopados con los metales de cobre, hierro y manganeso 48
3.2.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) 48
3.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) 50
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX) 52
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 54
3.2.5 Espectrofotometría UV-VIS 56
3.2.6 Fotoluminiscencia 58
3.2.7 Análisis termogravimétrico (ATG) 60
3.2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 62

3.3 Determinación de la influencia del tipo de catalizador de nitruro de carbono grafítico (G-C_3N_4) puro y dopado con metales, en el rendimiento de la oxidación del alcohol bencílico 63
3.3.1 Desarrollo del método para hplc para la determinacion de alcohol bencílico, belzaldehído y ácido benzoico 63
3.3.2 Elaboración de las curvas de calibración 66
3.3.3 Reacción de oxidación del alcohol bencilico 68
3.3.3.1 Tratamiento con peróxido de hidrógeno 69
3.3.3.2 Tratamiento con oxígeno 70

3.4 Evaluación de la cinética de la reacción de la oxidación del alcohol bencílico con cada tipo de catalizador de nitruro de carbono grafítico (G-C_3N_4) 71
3.4.1 Formación de benzaldehído y ácido benzoico en el tratamiento con peróxido de hidrógeno 76
3.4.2 Formación de benzaldehído y ácido benzoico en el tratamiento con oxígeno 78

3.5 Valoración de la capacidad de reutilización del catalizador en la cinética de reacción con el nitruro de carbono grafítico que haya presentado los mejores resultados en el rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico 82

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 84

4.1 Conclusiones 84

4.2 Recomendaciones 86

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 87

ANEXOS 99

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 1.1. Comparación de las características entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea 3

Tabla 1.2. Características físicas del alcohol bencílico 11

Tabla 2.1. Características técnicas del equipo HPLC empleado para el análisis de la reacción de oxidación del alcohol bencílico 38

Tabla 2.2. Tabla representativa de los resultados de reutilización del catalizador por cuatro ocasiones 44

Tabla 3.1. Resultados del rendimiento de la reacción de pirolisis de nitruro de carbono puro y dopado de metales 46

Tabla 3.2. Resultados de la difracción de rayos X, ángulo 2θ y distancia interplanar, λ=0,1534 nm 51

Tabla 3.3. Resultados de la difracción de rayos X, ángulo 2θ y distancia interplanar, λ=0,1534 nm 53

Tabla 3.4. Resultados de la absorción UV-Vis, Banda de energía prohibida del en función de la longitud de onda 56

Tabla 3.5. Resultados de la variación del gradiente de volumen entre el Acetonitrilo HPLC y el agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 de la fase móvil del equipo HPLC a 210 nm a 25 °C 65

Tabla 3.6. Mejores condiciones de operación para el análisis de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en el equipo HPLC 65

Tabla 3.7. Tiempos de retención de las soluciones estándares de alcohol bencílico, benzaldehído y acido benzoico para el equipo HPLC 68

Tabla 3.8. Rendimiento de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con peróxido de hidrógeno para cada uno de los nitruros de carbono por el tiempo de 2 h 69

Tabla 3.9. Rendimiento molar de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con el tratamiento de burbujeo de oxígeno (0,4 L/min) para cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h 70

Tabla 3.10. Conversión de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con el tratamiento de burbujeo de oxígeno para cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h 75

Tabla 3.11. Constate cinética k_1 de la reacción de oxidación del alcohol bencílico cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h 76

Tabla 3.12. Constante cinética k_2 de la reacción de oxidación en serie del alcohol bencílico respecto a cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h 80

Tabla 3.13. Valores de conversión de la cinética de oxidación del alcohol bencílico con la reutilización del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro, con el tratamiento de oxígeno al tiempo de 2 h 83

Tabla AII.1. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del alcohol bencílico en el equipo HPLC. λ =210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50) 101

Tabla AII.2. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del benzaldehído en el equipo HPLC. λ =210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50) 101

Tabla AII.3. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del ácido benzoico en el equipo HPLC. λ =210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50) 101

Tabla AV.1. Análisis de varianza para el porcentaje de conversión (%) de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el catalizador reciclado de GCNFe usado por cuatro ocasiones 110

Tabla AVI.1. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCN, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 113

Tabla AVI.2. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNFe, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 114

Tabla AVI.3. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNCu, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 114

Tabla AVI.4. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNMn, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 115

Tabla AVI.5. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCN puro, en el

tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 116

Tabla AVI.6. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNFe, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 117

Tabla AVI.7. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNCu, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 118

Tabla AVI.8. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNMn, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 119

Tabla AVI.9. Valores de concentración promedio normalizadas para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con cada catalizador de nitruro de carbono, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, por el tiempo de 2 h 120

Tabla AVI.10. Valores de concentración promedio normalizadas para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con cada catalizador de nitruro de carbono, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h 120

Tabla AVI.11. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el porcentaje de conversión del alcohol bencílico en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h, con el catalizador de GCNFe reciclado en cuatro ensayos. 121

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1.1.	Representación de una reacción catalítica heterogénea en la superficie del catalizador	4
Figura 1.2.	Energía de activación con catalizador y sin catalizador	5
Figura 1.3.	Estructura del alcohol bencílico	11
Figura 1.4.	Sectores geográficos que han utilizado la fotocatálisis en la última década	15
Figura 1.5.	Bandas de energía en el conductor, semiconductor y el aislante	16
Figura 1.6.	"Band gap" característicos para ciertos tipos de semiconductores	17
Figura 1.7.	Mecanismo de activación fotocatalítica en la superficie de un semiconductor	18
Figura 1.8.	Estructura de nitruro de carbono polimérico	25
Figura 1.9.	Imagen de las hojas apiladas de GCN obtenidas por microscopía electrónica de transición, MET	26
Figura 1.10.	Mecanismo de síntesis de nitruro de carbono propuesto a partir de urea	30
Figura 1.11.	Representación de la obtención de nitruro de carbono dopado con metales, a partir de urea y sales metálicas	31
Figura 2.1.	Velocidad de calentamiento para la muestra de urea, pirólisis a 600 °C por 40 min	34
Figura 2.2.	Esquema del sistema de burbujeo de oxígeno para la oxidación fotocatalítica del alcohol bencílico	42
Figura 3.1.	Espectros infrarrojos de nitruro de carbono sintetizados a 600 ºC	48
Figura 3.2.	Espectros infrarrojos de nitruro de carbono sintetizados a partir de cianurato de melanina, a las temperaturas de 550 ºC y 600 ºC	49
Figura 3.3.	Espectros de la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X de nitruro de carbono puro sintetizado a partir de urea (GCN), (a) espectro XPS de la muestra de GCN, (b) espectro XPS del análisis de carbono en la muestra de GCN, (c) espectro XPS del análisis de	

oxígeno en la muestra de GCN y (d) espectro XPS del análisis de nitrógeno en muestra de GCN 51

Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales de hierro, cobre y manganeso 52

Figura 3.5. Imágenes SEM de las nanolaminas de las muestras de nitruro de carbono (GCN), a) GCN puro a 15 000 aumentos, b) GCNFe a 14 000 aumentos, c) GCNCu a 32 000 aumentos y d) GCNMn a 65 000 aumentos 55

Figura 3.6. Imágenes SEM: (a) nitruro de carbono sintetizado a 550 °C y (b) nitruro de carbono sintetizado a 700 °C. 55

Figura 3.7. Espectro de absorción UV-Visible para las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales 57

Figura 3.8. Espectro de fotoluminiscencia bajo la excitación de 400 nm a 25 °C, para nitruro de carbono nanolaminado 58

Figura 3.9. Espectros de emisión de Fotoluminiscencia de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con cobre 59

Figura 3.10. Termograma del análisis termogravimétrico para urea hasta 700 °C 60

Figura 3.11. Termograma de analisis termogravimétrico de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales 61

Figura 3.12. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido, (a) muestra de nitruro de carbono puro, (b) muestra de nitruro de carbono dopado con cobre, (c) muestra de nitruro de carbono dopado con manganeso y (d) muestra de nitruro de carbono dopado con hierro 62

Figura 3.13. Barrido en el espectrofotómetro UV-Visible de soluciones de 5 µg/mL de alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico 64

Figura 3.14. Cromatograma de análisis por el equipo HPLC de la mezcla de soluciones estándar de ácido benzoico, alcohol bencílico y benzaldehído 66

Figura 3.15. Curva de calibración de la solución estándar de alcohol bencílico 67

Figura 3.16. Curva de calibración de la solución estándar benzaldehído 67

Figura 3.17. Curva de calibración de la solución estándar ácido benzoico 68

Figura 3.18. Variación de la concentración del alcohol bencílico con el tratamiento de peróxido de hidrógeno, luego de 120 min de tratamiento 71

Figura 3.19. Gráfica del análisis estadístico de la conversión del alcohol bencílico con cada catalizador, con el tratamiento de peróxido de hidrógeno, en 2 h de reacción de oxidación del alcohol bencílico 73

Figura 3. 20. Variación de la concentración del alcohol bencílico con el tratamiento con oxígeno, 120 min con cada catalizador, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico 73

Figura 3.21. Gráfica del análisis estadístico de la conversión del alcohol bencílico con cada catalizador y en el tratamiento con oxígeno 75

Figura 3.22. Variación de la concentración del benzaldehído con el tratamiento de peróxido de hidrogeno 77

Figura 3.23. Variación de la concentración del ácido benzoico con el tratamiento de peróxido de hidrógeno con cada catalizador por 120 min 78

Figura 3.24. Variación de la concentración del benzaldehído en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, con el tratamiento de oxígeno, con cada catalizador por 120 min 79

Figura 3. 25. Variación de la concentración del ácido benzoico con el tratamiento de oxígeno, con cada catalizador por 120 min 81

Figura 3.26. Gráfica de medias de la conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de Oxígeno y con el nitruro de carbono dopado con hierro reciclado 83

Figura AI.1. Espectro de la intensidad luminosa de la lámpara que se empleó el tratamiento de la fotocatálisis 100

Figura AIII.1. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído con el tratamiento de peróxido de hidrogeno. 102

Figura AIII.2. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en acido benzoico con el tratamiento de peróxido de hidrogeno. 103

Figura AIII.3. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído con el tratamiento de burbujeo de oxígeno. 103

Figura AIII.4. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en acido benzoico con el tratamiento de burbujeo de oxígeno. 104

Figura AIII.5. Gráfica de medias de la constante cinética de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de peróxido de hidrogeno. 104

Figura AIII.6. Gráfica de medias de la constante cinética de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de Oxígeno . 105

Figura AIV.1. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono en el tratamiento de peróxido de hidrogeno 106

Figura AIV.2. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro en el tratamiento de peróxido de hidrogeno 106

Figura AIV.3. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con cobre en el tratamiento de peróxido de hidrogeno 107

Figura AIV.4. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con manganeso en el tratamiento de peróxido de hidrogeno 107

Figura AIV.5. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono en el tratamiento de burbujeo de oxígeno 108

Figura AIV.6. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro en el tratamiento de burbujeo de oxígeno 108

Figura AIV.7. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con cobre en el tratamiento de burbujeo de oxígeno 109

Figura AIV.8. Grafica de medias, linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con manganeso en el tratamiento de burbujeo de oxígeno 109

ÍNDICE DE ANEXOS

PÁGINA

ANEXO I
Espectro de intensidad luminosa de lámpara de xenón 100

ANEXO II
Datos para la elaboración de las curvas de calibración 101

ANEXO III
Análisis estadísticos 102

ANEXO IV
Constante cinética de la reacción 106

ANEXO V
Análisis estadístico del efecto del porcentaje de conversión en la oxidación con el catalizador reciclado 110

ANEXO VI
Resultados obtenidos en el equipo HPLC de la reacción de oxidación del alcohol bencílico tratado con dos tipos de oxidantes, peróxido de hidrógeno y oxígeno y con cada nitruro de carbono sintetizado 111

ABREVIATURAS

GCN: nitruro de carbono grafítico puro

GCNFe: nitruro de carbono grafítico dopado con hierro

GCNCu: nitruro de carbono grafítico dopado con cobre

GCNMn: nitruro de carbono grafítico dopado con manganeso

UV-Vis: Ultravioleta y visible

NP's: nanopartículas

FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

DRX: Difracción de rayos X

SEM: Microscopía electrónica de barrido

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

TGA: Análisis termogravimétrico

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

POA's: Procesos de oxidación avanzada

ACN: Acetonitrilo

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se desarrolló la síntesis de nitruro de carbono, un catalizador fotosensible a partir de urea, mediante un proceso térmico de pirólisis a 600 °C. Posteriormente, este catalizador fue convertido en un material híbrido dopado con metales de cobre, hierro y manganeso, a partir de sus respectivas sales de sulfatos.

Para la síntesis de nitruro de carbono puro, la urea permaneció en una mufla por 40 min a la temperatura de 600 °C. Para la síntesis de nitruro de carbono dopado con hierro, con cobre y con manganeso, la urea y los respectivos sulfatos metálicos permanecieron en la mufla a 600 °C, por 30 min, 10 min y 30 min, respectivamente.

Se probó la actividad fotocatalítica de cada nitruro de carbono sintetizado en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído y en ácido benzoico; para ello se desarrolló un método de análisis en el que se pudo separar, identificar y cuantificar los productos de la reacción en un equipo HPLC, con detector UV.

Se determinaron las diferencias en la cinética de oxidación del alcohol bencílico cuando la reacción fue catalizada por los diferentes nitruros de carbono sintetizados. Además, la reacción se llevó a cabo con dos tipos de oxidantes: el peróxido de hidrógeno y el oxígeno molecular.

Los análisis estadísticos mostraron que existieron diferencias estadísticamente significativas en el porcentaje de conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, entre todos los catalizadores probados.

El mayor porcentaje de conversión en la oxidación del alcohol bencílico para el tratamiento con peróxido de hidrógeno fue con el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro y fue de 5,85 %, el mejor porcentaje de conversión para el tratamiento con oxígeno molecular también fue con el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro y fue de 22,21 %.

Además, se evaluó la capacidad de reutilización del catalizador que presentó los mejores porcentajes de conversión en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, que fue el nitruro de carbono dopado con hierro. Este catalizador fue reutilizado hasta por tres ocasiones en la misma reacción de oxidación y los análisis estadísticos mostraron que no se evidenciaron diferencias significativas en los porcentajes de conversión determinados.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores heterogéneos cumplen un papel fundamental en los procesos de la industria química, facultan la trasformación de los reactivos en determinados productos de forma económica y con menos residuos contaminantes. Los catalizadores heterogéneos son usados en una gran variedad de reacciones, por lo que cada vez se busca el desarrollo de nuevos materiales como catalizadores, que den solución a los nuevos desafíos tecnológicos que enfrentan las industrias químicas, para lograr la emisión cero de desechos y el empleo selectivo de la energía en la reacciones químicas (Herrmann, 1999, p. 115).

Por estas razones, en los últimos años, gran parte de las investigaciones científicas se han inclinado al diseño y desarrollo de síntesis de nuevos materiales catalizadores, que provengan de materias primas renovables, que no generen residuos difíciles de tratar o tóxicos y que, además, puedan aprovechar las fuentes de energía natural para su activación y funcionamiento. Los llamados fotocatalizadores se encuentran dentro de estos materiales (Lacombe y Keller, 2012, p. 3 651).

En el presente trabajo de investigación se plantea la síntesis de nitruro de carbono, un material orgánico constituido por átomos de carbono, nitrógeno y un contenido mínimo de hidrogeno. El nitruro de carbono es un semiconductor de banda prohibida intermedia, esta propiedad le permite ser aplicado como fotocatalizador y catalizador heterogéneo, pues posee la capacidad de absorber la radiación electromagnética en la región de la luz visible. Además, puede presentarse en forma de nanoláminas 2D de un espesor molecular, la nanoestructura le otorga una gran área superficial por lo que puede ser empleado en una gran diversidad de aplicaciones (Jie, Fei, Hai-Tao, Bing, Yong-Xin y Yong, 2014, p. 223; Qiuyan, Li, Shijing, Minghua, Jinhong y Ling, 2014, p. 135).

El nitruro de carbono puede combinarse con compuestos inorgánicos, principalmente con metales, y a partir de él se pueden desarrollar materiales híbridos con un tamaño menor a 100 nanómetros, lo que permite que posean

mejores condiciones como fotocatalizadores (Kishore, Tintu, Reji y Tae-Joo, 2014, pp. 139-140).

En la última década, el nitruro de carbono ha experimentado una creciente atención por sus numerosas aplicaciones en el campo de la electrónica, almacenamiento de energía, diseño de sensores y sobre todo por la aplicación en la fotocatálisis heterogénea (Kishore at al., 2014, p. 139).

La fotocatálisis heterogénea como parte de los procesos de oxidación avanzada (POA's) es usada en la degradación y oxidación de contaminantes orgánicos mediante un catalizador que permite la formación de radicales hidroxilo (·OH), los cuales presentan un alto poder oxidante (Forero, Ortiz y Rios, 2005, p. 99). La fotocatálisis heterogénea que se presenta en este estudio es la reacción de oxidación del alcohol bencílico que involucra al peróxido de hidrógeno como agente oxidante de un proceso, al oxígeno molecular como agente oxidante de un segundo proceso, al catalizador nitruro de carbono como semiconductor en estado sólido y una lámpara de xenón como fuente de irradiación de luz visible.

Se propuso esta investigación como parte del proyecto interno PII-DCN-004-2015: "Estudio del efecto del dopaje con metales del catalizador de nitruro de carbono grafítico en la reacción fotocatalítica de oxidación del alcohol bencílico y en la degradación de colorantes azoicos" como un proyecto pionero en la síntesis de este tipo de fotocatalizadores para la oxidación y degradación de compuestos orgánicos.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.1.1 GENERALIDADES

En las últimas décadas, el ser humano ha emprendido la búsqueda de soluciones para minimizar el consumo de recursos naturales y la elevada contaminación, para ello se ha planteado llevar a cabo procesos con menor consumo de reactivos y de energía y, además, generar la menor cantidad de residuos y contaminantes es decir procesos químicos que minimicen el impacto ambiental. En este contexto, la catálisis puede proporcionar soluciones a los procesos de producción, para llevarlos a cabo en menor tiempo y con un reducido consumo de recursos (Astruc y Daniel, 2003, p. 293).

Se estima que el 90 % de los productos químicos se generan mediante procesos que involucran catálisis en algún punto de su fabricación. El uso de catalizadores se aplica a procesos de química fina, farmacéutica, refinación y producción de hidrocarburos, en la prevención de contaminación de efluentes y el tratamiento de descontaminación de agua y aire (Eaqub, Motiar, Shaheen y Sharifah, 2014, p. 1).

Esta creciente necesidad de optimización de procesos químicos, ha determinado el aumento de la investigación sobre catálisis en las últimas décadas, lo cual ha permitido el desarrollo de métodos más eficaces, fáciles y amigables con el medio ambiente, que se evidencian en la tendencia al empleo de materiales provenientes de materias primas renovables o de ciertos materiales que antes eran considerados como desechos. Estas tendencias, junto con el desarrollo de métodos que disminuyan la cantidad de subproductos, posiciona a la catálisis como un elemento clave en el progreso de la química verde (Marinas, 2007, p. 30).

Además, la investigación en el área de la catálisis ha abierto las puertas para el desarrollo de nuevos catalizadores, como por ejemplo los materiales preparados a nanoescala, especialmente de óxidos metálicos, también materiales con estructuras híbridas organometálicas y catalizadores que trabajen en sistemas de reacciones no convencionales (Elizondo, 2005, p. 165).

1.1.2 ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA CATÁLISIS

Las reacciones químicas ocurren por la ruptura de enlaces entre átomos y la formación de otros nuevos. Para lograr romper tales enlaces el sistema químico requiere de una energía suficiente para que la reacción tenga lugar (Crockford y Knight, 1991, p. 376). Esta es la energía de activación, la cual corresponde a la energía mínima que se requiere para activar átomos y moléculas en el proceso de una transformación química (Klages, 2005, p. 42).

La velocidad de estos procesos puede alterarse al emplear catalizadores, que son materiales que incrementan o disminuyen la velocidad de la reacción química sin ser consumidos en el proceso, por lo que pueden ser reutilizados (Levenspiel, 2004, p. 376). No suelen experimentar cambios al atravesar el proceso de reacción y generalmente se los requieren en pequeñas cantidades (Levenspiel, 2004, p. 3).

Otra característica muy importante de las reacciones catalíticas es que son selectivas, generalmente el catalizador tiene la capacidad de orientar a un reactivo hacia un determinado producto. Es decir estas reacciones permiten tener un mayor control cinético y altas selectividades respecto a las reacciones no catalíticas (Rodríguez y Marín, 1999, p. 136).

La catálisis puede ser clasificarse en: homogénea, heterogénea y biocatálisis.

- Catálisis homogénea: es aquella en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. La mayoría de estas reacciones implica la

introducción del catalizador en fase líquida en una solución acuosa en la que se encuentran los reactivos (Izquierdo, 2004, p. 8-9; Riveros y Molano, 2006, p. 44).

- Biocatálisis: las enzimas son los catalizadores y este proceso lleva este nombre porque estos compuestos son, de tipo biológico. De hecho, las enzimas son cadenas de proteínas, que en su estructura poseen un sitio activo que se une a un sustrato mediante el modelo llave cerradura, el sitio activo y el sustrato tienen estructuras tridimensionalmente complementarias, que se unen perfectamente y ocurre la reacción; luego el producto es liberado y el sitio activo retorna a su estado original. Estas reacciones son de alta especificidad y de alta eficiencia (Atkins y De Paula, 2008, pp. 839-840).

- Catálisis heterogénea: es aquella en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en una fase diferente, usualmente el catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa, por lo que la reacción se efectúa en la interfaz fluido sólido. (Carballo, 2002, p. 1). El catalizador es insoluble en el medio, en el que se efectúa la transformación química (Romero, 2008, p. 87). En la Tabla 1.1 se presenta las principales diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Tabla 1.1. Comparación de las características entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea

Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Recuperación difícil y costosa. Pobre estabilidad térmica. Alto grado de interacción catalizador reactivo. Excelente selectividad, solo un sitio activo. Mas tóxico y/o corrosivo	Recuperación fácil y barata. Buena estabilidad térmica. Menor grado de interacción catalizador reactivo. Selectividad media baja, múltiples sitios activos pero menos accesibles. Menos tóxico y no corrosivo.

1.1.3 PROCESO DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Para explicar el proceso de catálisis se considera la siguiente reacción representada en la ecuación [1.1].

$$A + B \overset{C}{\rightleftarrows} P \qquad [1.1]$$

Donde A y B son reactivos, C es el catalizador y P es el producto. Los reactivos A y B son atraídos hacia el catalizador, luego estos son adsorbidos en la superficie del mismo y se produce el producto P. Por último se produce la desorción de P y el catalizador queda libre para comenzar un nuevo ciclo de reacción (Ross, 2012, pp. 49-50). El proceso descrito se muestra en la Figura 1.1.

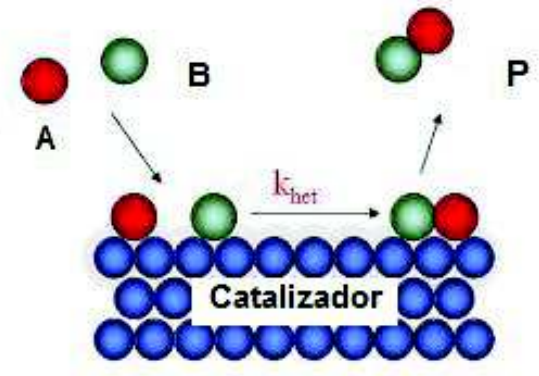

Figura 1.1. Representación de una reacción catalítica heterogénea en la superficie del catalizador
(The Institute of Applied Catalysis, 2000)

En una reacción no catalizada, las moléculas de A y B deben chocar con una energía suficientemente alta para superar la energía de activación "E_a" y para disociar a los reactivos, mientras que en una reacción catalizada se requiere una menor energía de activación, debido a que el reactivo se combina con el catalizador para formar un estado transitorio que presenta una barrera de activación menor que la de una reacción no catalizada (Carballo, 2002, p. 13).

La presencia de un catalizador puede ofrecer una nueva vía de reacción, que suponga la formación de otros productos intermedios o finales. Sin embargo, la catálisis no modifica el equilibrio de la reacción como se muestra en la Figura 1.2. La variación de la energía libre de Gibbs es igual para la reacción catalizada como para no catalizada ($\Delta E_{rx.\ catalizada} = \Delta E_{rx.\ No\ catalizada}$), el rol de la catálisis es modificar la cinética de una reacción mediante la reducción de la energía de activación sin afectar su termodinámica (Levenspiel, 2004, p. 377).

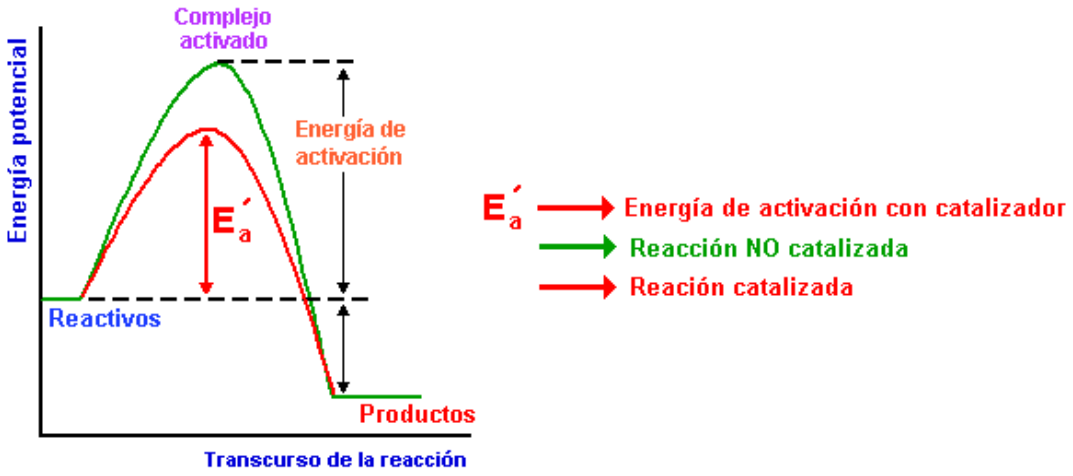

Figura 1.2. Energía de activación con catalizador y sin catalizador
(Boundless, 2015)

El mecanismo de reacción propuesto para la catálisis heterogénea es el siguiente:

a. Difusión de los reactivos hacia el sólido
b. Difusión en la superficie
c. Adsorción en la superficie
d. Reacción en el sitio activo
e. Desorción de los productos desde la superficie
f. Difusión de los productos al medio

a. Difusión de los reactivos hacia el sólido: es el transporte de los reactivos desde la película del fluido que rodea al catalizador a la superficie del mismo. Esta difusión viene gobernada por la ley de Fick, en la que existe un gradiente de concentración de los reactivos desde las

concentraciones altas hacia las bajas (Fogler, 2001, pp. 688-689; Pickering, 1980, p. 486).

b. **Difusión en la superficie:** este fenómeno permite el transporte de los reactivos en los poros de la superficie del sólido, en la vecindad de los sitios activos (Bennett, 2006, p. 126).

c. **Adsorción en la superficie:** es el tipo de adsorción que afecta a la velocidad de la reacción química y fue propuesta por Langmuir en 1916. Este tipo de adsorción permite la ruptura y formación de enlaces químicos covalentes de la molécula adsorbida con el catalizador. Este fenómeno es selectivo porque permite la adsorción del reactivo solo en los sitos activos disponibles (Valenzuela, 1995, p. 479).

La adsorción química de al menos uno de los reactivos se lleva a cabo en la superficie del catalizador como se indica en la ecuación 1.2.

$$A + S \rightleftarrows AS \qquad [1.2]$$

El reactivo A se adsorbe sobre un sitio S de la superficie del catalizador y AS constituye una especie nueva “A adsorbida” (Conesa, 2010, p. 6).

Si se considera que la reacción se produce en una fase gas-sólido, la concentración de los reactivos estará relacionada con la presión del fluido, parte del gas se adsorberá en la superficie del sólido hasta formar una monocapa sobre este. La relación entre la concentración y la presión del gas con la que está en equilibrio y a temperatura constante, se conoce como una isoterma de adsorción.

Si la adsorción del reactivo es la etapa más lenta del proceso de catálisis, este es el paso que controlará la velocidad global con la ecuación 1.3 (Conesa, 2010, p. 9):

$$r_{ads} = r_1 = k_1 P_A C_S - k_{-1} C_{AS} \qquad [1.3]$$

Donde r_1 es la velocidad de adsorción, k_1 y k_{-1} son las constantes cinéticas de adsorción y de desorción, C_S es la concentración de los sitios activos en la superficie del catalizador, C_{AS} es la concentración del reactivo A adsorbido en la superficie del catalizador y P_A es presión parcial del reactivo A.

d. **La reacción en el sitio activo:** sucede tan rápido como se consume el reactivo y forma el producto, como se muestra en las siguientes ecuaciones 1.4 y 1.5.

$$AS \rightleftarrows SP \qquad [1.4]$$

$$r_{rx} = r_2 = k_2\left(C_{AS} - \frac{C_{PS}C_S}{K_2}\right) \qquad [1.5]$$

En la reacción 1.5, k_2 es la constante cinética de la reacción, C_{PS} es la concentración del producto en la superficie del catalizador y K_2 es la contante de equilibrio de la reacción en la superficie.

e. **La desorción de los productos:** desde la superficie está dada por la ecuación 1.6 (Conesa, 2010, p. 10).

$$SB \rightleftarrows S+B \qquad [1.6]$$

En el equilibrio, la desorción de los productos es la etapa inversa de la adsorción de A:

$$r_{ads} = -r_{desads} \qquad [1.7]$$

f. **La difusión de los productos al medio:** la difusión desde los sitios activos de los poros y hacia el fluido es de igual importancia al proceso por el cual los reactivos llegan a los sitios activos, porque los productos tiene que abandonar, tan pronto como sea posible la superficie del catalizador

para que exista espacio para los reactivos y que se pueda continuar con la reacción (Conesa, 2010, p. 6).

1.1.4 CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y TIPOS

Los catalizadores heterogéneos son materiales constituidos por elementos o compuestos químicos, generalmente sólidos. Son más comúnmente utilizados en procesos a gran escala en comparación con los catalizadores homogéneos, de hecho más del 95 % de los procesos catalíticos industriales son heterogéneos (Aboites, Domínguez, Beltrán, 2004, p. 30; Cordero y Rodríguez, 2008, p. 2).

Los catalizadores sólidos presentan ciertas características que se describen a continuación:

a. **Área superficial grande:** suelen presentar una alta superficie en m^2 por gr de material, con el fin de concentrar una gran cantidad de sitios activos en la superficie e incrementar la velocidad de la reacción; para ello el tamaño de partícula es fundamental, debido a que el área superficial aumenta con la disminución del tamaño de partícula (Gonzo, 2010, p. 44).

b. **Porosidad:** la difusión molecular a través de los poros de un sólido catalítico depende básicamente del tamaño del poro, algunos materiales tienen poros tan pequeños que solo moléculas pequeñas pueden acceder al sitio activo. Consiguientemente, el catalizador presenta una alta selectividad (Gonzo, 2010, p. 59).

c. **Sitios activos:** estos son puntos sobre la superficie del catalizador que permiten la formación de enlaces covalentes, la actividad depende del catalizador utilizado y está relacionada con la velocidad de la reacción (Gonzo, 2010, p. 10).

d. **Estabilidad térmica:** el catalizador heterogéneo no debe degradarse ni cambiar su estructura con los cambios de temperatura o, por lo menos, debe mantenerse inalterado a la temperatura que ocurre la reacción (Cordero y Rodríguez, 2008, p. 8).

e. **Estabilidad química**: el sólido catalítico no tiene que deteriorarse con el medio de reacción, no debe envenenarse ni cambiar su composición química, debe tener la capacidad de regenerarse para conseguir reproducibilidad en cada proceso (Picasso, Sun Kuo, Zavala, Cruz y López, 2013, p. 368).

Existe una variedad de familias de catalizadores, entre las que se incluyen los compuestos no soportados o al granel, soportados y revestidos.

Los catalizadores no soportados son metales de transición, como el hierro, óxidos metálicos, como el dióxido de titanio, óxidos binarios simples como alúminas, sílices, óxidos con metales de transición, como los óxidos de hierro, cobre y manganeso, óxidos multicomponentes, como la zeolita, aleaciones metálicas, carburos y nitruros, como el nitruro de carbono, resinas de intercambio iónico y compuestos organometálicos (Picasso et al., 2013, p. 380).

Se presentan en micro gránulos o estructurados. Cuando son estructurados, las partículas están apiladas en estructuras rígidas, con formas geométricas específicas, de acuerdo con la demanda del mercado, las más comunes son los panales de miel de abeja, redes metálicas y en forma de cables. Estos catalizadores se utilizan con las siguientes aplicaciones: cracking catalítico, catálisis para hidrogenación, síntesis catalítica de metanol, oxidación de metanol a formol, síntesis de amoníaco, entre otros (Romero, 2004, p. 37).

Los catalizadores soportados son aquellos en los cuales el componente catalítico activo está disperso en un soporte con una gran superficie específica. Esto permite aprovechar las propiedades morfológicas del soporte, le confiere mejor resistencia mecánica al catalizador, mayor porosidad y, por lo tanto, mayor

superficie específica. El catalizador soportado permite tener una reducción en los costos, pues se utiliza menor cantidad de componente activo costoso y en la misma relación volumen superficie que en un catalizador al granel (Rodríguez, 2008, p. 72).

Entre los catalizadores soportados se encuentran los denominados monolíticos, que son materiales cerámicos o metálicos, con estructuras continuas constituidos por canales o conductos. En las paredes de los monolitos se deposita la fase activa, los canales de los monolitos minimizan la caída de presión que afecta a los catalizadores heterogéneos tradicionales de lecho fijo. El material del soporte suele ser carburo de silicio, sílice, soportes de óxidos metálicos y de sulfuros (Rodríguez, 2008, p. 72).

También están los soportes híbridos que son aquellos que tratan de unir lo positivo de la catálisis homogénea, es decir la selectividad y la actividad, con lo positivo de la catálisis heterogénea, es decir la facilidad de separación y recuperación del catalizador, a través de la inmovilización de los complejos metálicos, compuestos organometálicos o enzimas en un soporte sólido (Linares, Carillo, Serrano y García-Martínez, 2011, p. 320).

Los catalizadores poliméricos son mezclas de compuestos líquidos y sólidos que contienen un metal de transición; son activos para la polimerización de olefinas. Por último, están los catalizadores revestidos, estos catalizadores son capas de la fase activa, aplicadas sobre una estructura inerte. Estas capas activas pueden ser del catalizador al granel o del catalizador soportado (Moreno, 2005, p. 38).

1.2 OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

1.2.1 ALCOHOLES

Los alcoholes tienen en su estructura dos importantes grupos: el grupo hidroxilo (–OH) que tiene la característica de ser hidrófilo y el grupo hidrofóbico, que es la

cadena del hidrocarburo. El grupo hidroxilo es muy polar, lo que le permite a la molécula establecer enlaces hidrógeno con otras moléculas. La solubilidad del alcohol en el agua disminuye a medida que aumenta el grupo lipófilo (Autino, Romaceli y Ruiz, 2013, p. 185).

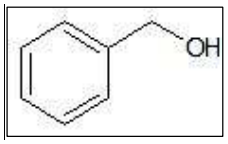

Figura 1.3. Estructura del alcohol bencílico

El alcohol bencílico es un compuesto aromático, es un líquido transparente y sin color, de olor ligero agradable, es más denso que el agua, parcialmente soluble en agua y soluble en compuestos orgánicos como el benceno, metanol, cloroformado, éter y acetonitrilo (Valencia, Treviño y Blanco, 2003, p. 366).

Las principales propiedades físicas del alcohol bencílico se encuentran detalladas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Características físicas del alcohol bencílico

Propiedades del alcohol bencílico	
Peso molecular	108,1 g/gmol
Punto de ebullición	205 ºC
Punto de fusión	-15 ºC
Densidad relativa	1,04
Solubilidad en agua, g/100 mL a 25 ºC	3,5
Presión de vapor, a 25 ºC	20 Pa

(Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España, 1994)

El alcohol bencílico es muy importante para la industria química, es usado como precursor de algunos ésteres, es un solubilizante y disolvente de pinturas, gomas y resinas; en la industria farmacéutica es usado en bajas concentraciones en las formulaciones de medicamentes intravenosos y tópicos. También es usado en la

cosmética como persevante y como conservante antimicrobiano en alimentos (Valencia et al., 2003, p. 367).

El alcohol bencílico, en altas concentraciones, puede irritar los ojos, la piel y el sistema respiratorio, también puede ocasionar daños en el sistema nervioso y es ligeramente tóxico por ingestión. Sin embargo, a partir de este alcohol se pueden llevar a cabo procesos de síntesis del benzaldehído y ácido carboxílico, debido a que es fotosensible y oxidable (Chen et al., 2010, p. 416).

1.2.2 OXIDACIÓN

La oxidación de alcoholes ha sido el objetivo de numerosos estudios, pues son los compuestos orgánicos más versátiles, debido a que gran parte de otros compuestos orgánicos se pueden sintetizar a partir de un alcohol. La oxidación de alcoholes corresponde a la pérdida de uno o más hidrógenos del carbono que tiene el enlace con el grupo hidroxilo (–OH) y el aumento de enlaces con el oxígeno (Bruice, 2008, pp. 917-918).

Un alcohol primario posee dos hidrógenos enlazados al carbono que tiene el grupo (–OH), por lo que puede perder uno de ellos y ser oxidado a aldehído y, a continuación, a ácido carboxílico. Un alcohol secundario puede perder su único hidrógeno y ser oxidado a cetona, pero un alcohol terciario no puede ser oxidado porque el carbono que tiene el grupo (–OH) no tiene enlaces con ningún átomo de hidrógeno, por lo que no se puede oxidar para formar un grupo carbonilo (Bruice, 2008, pp. 445-446).

La oxidación de alcoholes es un proceso sencillo que puede realizarse con cualquier compuesto oxidante como agua oxigenada, permanganato de potasio, óxidos de cromo y ozono (Camps, 2009, p. 55). La oxidación de alcoholes es tan importante en la industria química que, incluso, se han desarrollado varios métodos, entre los más importantes se mencionan a continuación:

1.2.2.1 Oxidación con ácido crómico

El alcohol primario puede ser oxidado a aldehído con ácido crómico (H_2CrO_4), en presencia de agua se forma el hidrato del aldehído por lo que la reacción no se detiene allí, este se oxida a ácido carboxílico, y el cromo es reordenado separándose para formar el ion cromito (Bruice, 2008, p. 446).

1.2.2.2 Oxidación con clorocromato de piridinio (PCC)

El clorocromato de piridinio ($C_5H_5NHClCrO_3$) es un agente oxidante de los alcoholes primarios en aldehídos y los alcoholes secundarios en cetonas, actúa con el disolvente de diclorometano (CH_2Cl_2) (Bruice, 2008, p. 446).

1.2.2.3 Oxidación con oxido de plata

El óxido de plata (Ag_2O) es un oxidante que actúa con amoniaco acuoso (NH_3), para oxidar un alcohol a aldehído en condiciones básicas (Bruice, 2008, p. 918).

1.2.2.4 Oxidación Catalítica

Muchas oxidaciones se llevan a cabo con el uso de donantes estequeométricos de oxígeno como el ácido crómico o el permanganato, pero estos reactivos son tóxicos, generan cantidades importantes de residuos de metales pesados y son muy costosos, por lo que la oxidación de alcoholes con catalizadores busca conseguir reacciones a velocidades aceleradas, condiciones más suaves y a bajo costo (Enache et al., 2006, p. 362).

En catálisis homogénea los catalizadores más utilizados son el paladio (Pd), cobre (Cu) y rutilo (Ru), se caracterizan por ser selectivos pero requieren de disolventes orgánicos y condiciones especiales de trabajo, como el uso de

oxígeno a altas presiones. Al considerar estas limitaciones, existe un interés sustancial en desarrollar catalizadores heterogéneos que superen estos inconvenientes. Actualmente, existen catalizadores heterogéneos con base de oro, se presentan como nanocristales, que han demostrado ser eficaces para la oxidación de alcoholes con oxígeno molecular O_2 en medio acuoso (Enache et al., 2006, p. 362).

Los catalizadores heterogéneos pueden ser soportados con nanopartículas óxido metálicas (NP's), estos materiales muestran una mejora significativa en la oxidación de alcoholes, utilizando oxígeno molecular o peróxido de hidrogeno, sin solventes y a temperatura ambiente (Enache et al., 2006, p. 363).

En la presente investigación se estudia la oxidación de alcoholes con el uso de un catalizador sólido, el nitruro de carbono puro y dopado con nanopartículas óxido metálicas (NP's) que permite una reacción de oxidación de alcoholes hacia aldehídos y hacia ácidos carboxílicos, a condiciones de trabajo menos agresivas, de bajo costo y amigables con el medio ambiente (Eaqub et al., 2014, pp. 10-11).

1.3 FOTOCATÁLISIS

Parte de la catálisis heterogénea es la fotocatálisis heterogénea, que es un área de la química que ha permitido estudiar las reacciones de oxidación, reacciones de deshidrogenación, deposición metálica, etc. (Herrmann, 1999, p. 115).

La fotocatálisis posee un gran potencial para conducir reacciones químicas hacia la producción de importantes productos, que son empleados en los mercados de construcción, automotriz, medio ambiente, energético y salud. En los últimos años, el empleo de la fotocatálisis en la industria química ha tenido un aumento significativo, como se muestra en la Figura 1.4 (Lacombe y Keller, 2012, p. 3 652).

La diferencia básica que existe entre la catálisis con la fotocatálisis es la forma en que se activa al catalizador. En la catálisis, el catalizador sólido es térmicamente

activado, mientras que en la fotocatálisis es activado por la absorción de fotones provenientes de una fuente de luz (Lacombe y Keller, 2012, p. 3 651). El proceso de fotocatálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor y una solución acuosa. En esta interfaz se produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el desarrollo de transferencia de carga (Candal, Bilmes y Blesa, 2001, p. 79).

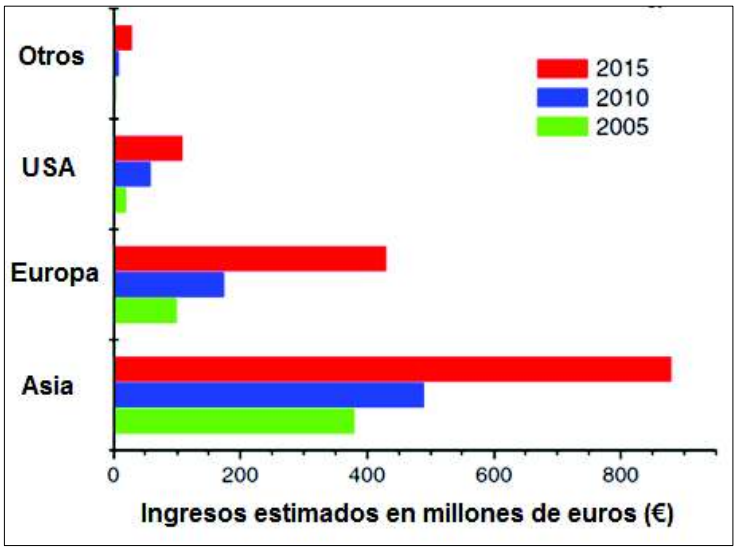

Figura 1.4. Sectores geográficos que han utilizado la fotocatálisis en la última década (Lacombe y Keller, 2012, p. 3 652)

1.3.1 SEMICONDUCTOR

Los semiconductores son una amplia gama de materiales con propiedades electrónicas intermedias entre los conductores y los aislantes. En la fotocatálisis generalmente se emplea óxidos y calcogenuros, término que se refiere a los sulfuros, seleniuros y teluros metálicos (Candal, Bilmes y Blesa, 2001, p. 79).

Los semiconductores presentan intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”, estos intervalos limitan con la banda de valencia y la banda de conducción. Los electrones de valencia se encuentran en un nivel de energía que forma la denominada banda de valencia E_v; las energías

de los electrones que se han desligado de los enlaces covalentes también se agrupan en un estado de energía conocido como la banda de conducción E_c; entre estas bandas de energías está la banda prohibida o “band gap” E_g zona en la que ningún electrón puede permanecer (Candal et al., 2001, p. 81). A cero grados Kelvin, un semiconductor presenta la banda de valencia completa y la banda de conducción vacía, por lo que a esta temperatura se comporta como un aislante. Sin embargo, como la “band gap” es pequeña, a medida que aumenta la temperatura los electrones adquieren suficiente energía para superarla y aumentar la conductividad del semiconductor (Candal et al., 2001, p. 81).

El valor de la energía de la “band gap” es la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia $E_g=E_c-E_v$, y de este valor de ancho de banda dependen las características eléctricas de los materiales. Para los materiales no conductores la “band gap” es muy grande porque existe una gran distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción, mientras que en los materiales conductores la banda prohibida prácticamente no existe, por lo que los electrones pueden pasar fácilmente de la banda de valencia a la banda de conducción. En un semiconductor, la “band gap” es de una amplitud mayor a la de un conductor y menor a la que existe en un no conductor, como se muestra en la Figura 1.5 (Rodríguez, Candal, Solis, Estrada y Blesa, 2005, p. 135).

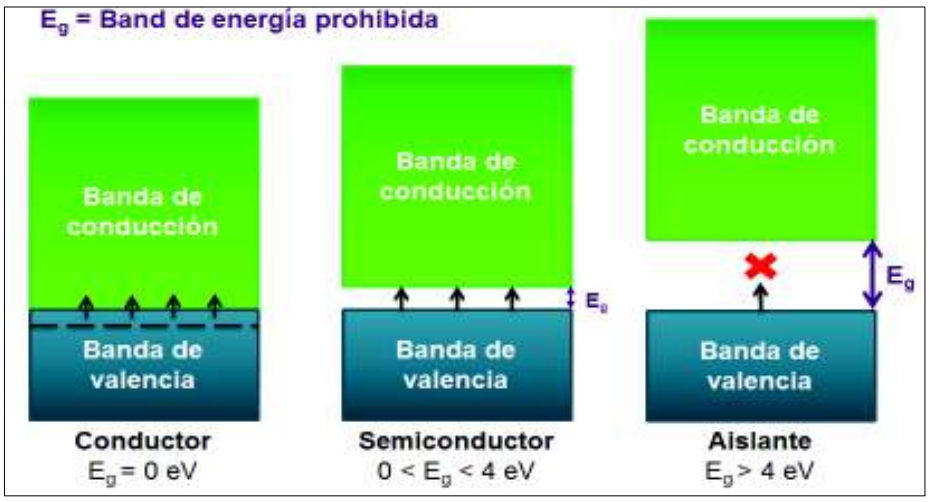

Figura 1.5. Bandas de energía en el conductor, semiconductor y el aislante
(Rodríguez et al., 2005, p. 136)

En la Figura 1.6 se muestran los “band gap” característicos para cada tipo de semiconductor.

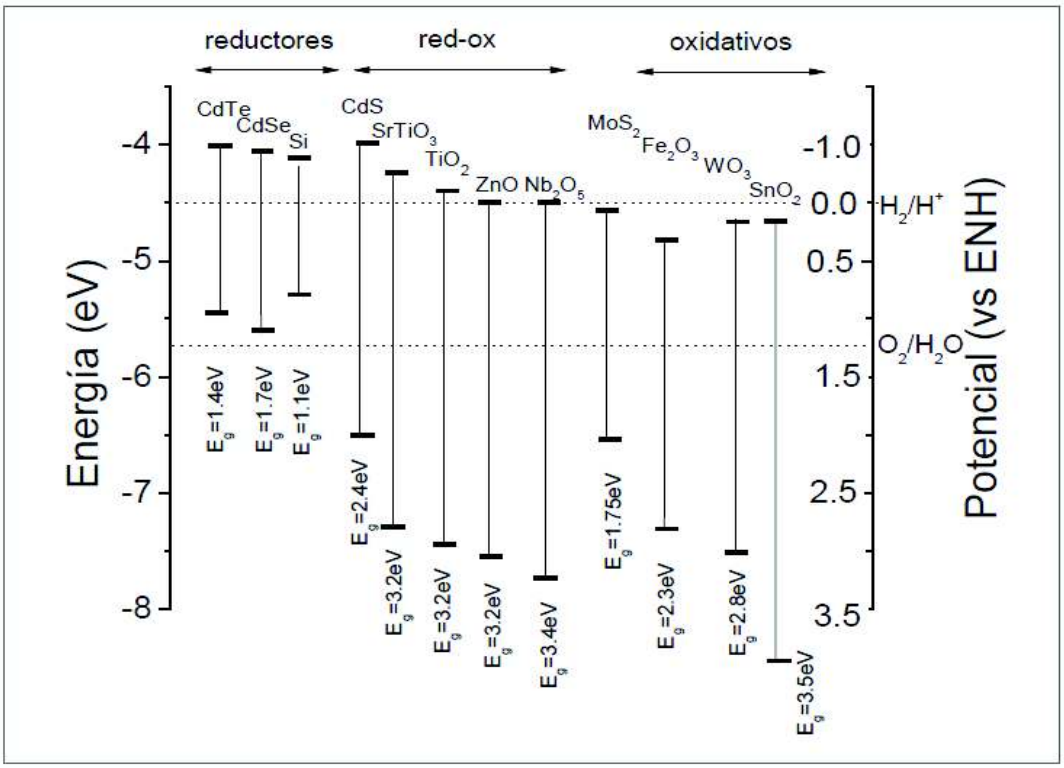

Figura 1.6. “Band gap” característicos para ciertos tipos de semiconductores
(Rodríguez et al., 2005, p 136)

Para que se produzca la fotocatálisis, debe existir la absorción de fotones de luz visible o UV en la superficie del semiconductor, con energía hν igual o mayor que la energía de la “band-gap” para que un electrón de valencia se desligue del enlace covalente y salte a la banda de conducción (Lanzara, 2015, p. 1). Esta promoción del electrón produce un agujero en la banda de valencia con signo positivo. De esta manera se crean los pares electrón-hueco (Lacombe y Keller, 2012, pp. 3 651 - 3 652).

Como se muestra en la Figura 1.7, los electrones excitados que se encuentran en la banda de conducción, juntamente con los huecos que se encuentran en la banda de valencia se recombinan y disipan energía en forma de calor o reaccionan con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor.

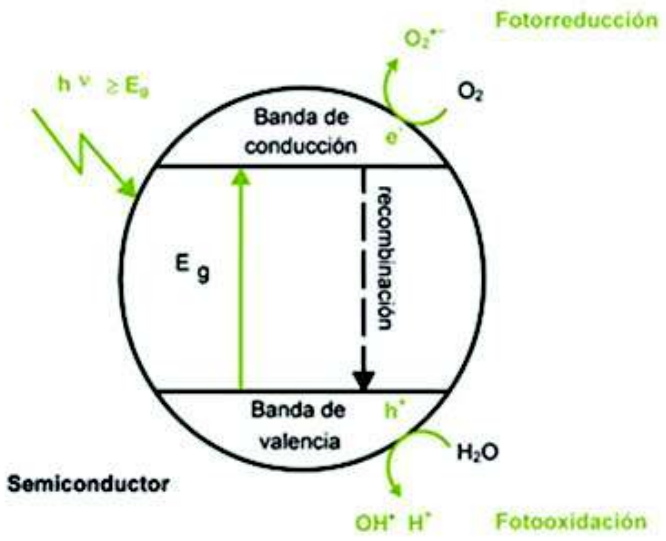

Figura 1.7. Mecanismo de activación fotocatalítica en la superficie de un semiconductor (Sánchez, 2009, p. 27)

Esta transferencia interfacial de las cargas puede producir la oxidación de un compuesto orgánico, de acuerdo con los siguientes escenarios (Rodríguez et al., 2005, p. 136):

a. A través de especies intermediarias, que son los oxidantes fuertes como el radical hidroxilo ($HO^\bullet$) o el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$).
b. La reacción directa por la trasferencia del compuesto orgánico adsorbido al hueco h^+ en la superficie del catalizador, deshidrogenación oxidativa, y.
c. La reacción se puede producir por las dos vías a la vez.

1.3.2 APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS

La fotocatálisis heterogénea ha llegado a ser un método eficiente para la mayoría de reacciones químicas que utilicen la luz solar, ha sido aplicada en la descontaminación de aire, para la eliminación de contaminantes en fase gaseosa, como el ácido sulfhídrico (H_2S) y la oxidación de óxidos de nitrógeno (NO_x) (Agrios y Pichat, 2005, p. 657).

En fase acuosa la fotocatálisis heterogénea ha degradado una variedad de compuestos orgánicos como alcoholes, aminas, aldehídos, herbicidas, colorantes y residuos farmacéuticos, también a los compuestos fenólicos provenientes de una gran diversidad de industrias (Beydoun, Amal, Low y McEvoy, 1999, pp. 439-440; Forero et al., 2005, pp. 106-107).

Mediante la aplicación de fotocatálisis heterogénea se ha logrado la degradación de plaguicidas, que son utilizados en grandes cantidades por la agricultura, la descontaminación de efluentes líquidos, como aguas residuales industriales y domésticas, y además la desinfección de agua por inhibición y eliminación de bacterias y virus (Beydoun et al., 1999, pp. 439-440).

La fotocatálisis heterogénea se ha incorporado a otros tratamientos físicos, químicos o biológicos para incrementar la eficiencia global de los procesos o para disminuir los costos de operación, esta incorporación se conoce como los procesos integrados de la fotocatálisis, donde requieren catalizadores apropiados para sus diferentes aplicaciones (Lacombe y Keller, 2012, p. 3 653).

Existe una amplia variedad de catalizadores que son utilizados para los procesos de oxidación, entre estos se pueden diferenciar dos grupos los óxidos y calcogenuros.

Entre los semiconductores óxidos se mencionan como los más destacados a los siguientes: dióxido de titanio (TiO_2), trióxido de wolframio (WO_3), óxido de titanio estroncio ($SrTiO_3$), alfa óxido de hierro (III) (α-Fe_2O_3), óxido de Zinc (ZnO) y óxido de estaño (SnO_2). De este grupo el dióxido de titano es uno de los más estudiados por su capacidad fotocatalítica, es utilizado para destruir contaminantes orgánicos y además presenta un alto rendimiento y estabilidad química en medio acuoso (Chen et al., 2010, p. 414).

Los semiconductores calcogenuros son las sales metálicas binarias tales como el sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe), sulfuro de plomo (II) (PbS), disulfuro de molibdeno (MoS_2), son catalizadores poco estables en medio

acuosos, por lo que su uso está limitado a reacciones químicas puntuales (Rodríguez et al., 2005, p. 136).

También las estructuras hibridas órgano-metálicas o MOF's, llamadas así por sus siglas en inglés como "Metal-Organic Frameworks", son aplicadas para la oxidación de compuestos orgánicos, como por ejemplo el nitruro de carbono dopado con metales en la oxidación del alcohol bencílico (Kishore et al., 2014, p. 139).

1.3.3 FUENTES DE ENERGÍA LUMINOSA

La mayor fuente de radiación lumínica sin duda es el sol, esta es económica y sostenible, puede ser receptada mediante fotoreactores configurados como colectores solares. El sol emite energía en forma de radiación electromagnética, directa y difusa, con una mezcla de longitudes de onda entre 290 a 4 000 nm. El 49 % de esta energía es radiación infrarroja, el 42 % luz visible y el 9 % radiación UV (Agencia Estatal Meteorológica, 2005, p. 1). Existen varias limitaciones al emplear radiación solar para los procesos fotocatalíticos:

- La disponibilidad de luz solar es intermitente, depende del lugar geográfico, por ejemplo en el Ecuador se tienen 12 h de luz solar todo el año, pero hay ausencia de luz durante la noche (Rodríguez et al., 2005, p. 137).

- Otra limitación muy importante corresponde a las malas condiciones climáticas o época del año, pues hay estaciones lluviosas y nubladas, que no permiten operar de forma permanente (Rodríguez et al., 2005, p. 137).

- Además, la baja disposición de radiación UV no permite la absorción de fotones en los semiconductores que absorben a longitudes de onda inferiores a 380 nm. Por tales razones se ha buscado utilizar fuentes de luz artificial y desarrollar fotocatalizadores que tengan alta actividad cuando se los irradie con luz visible o UV (Chen et al., 2010, p. 414).

Gran parte de los estudios realizados de fotocatálisis emplean lámparas, mediante las cuales se entrega la radiación necesaria para la reacción. Estas lámparas proporcionan intervalos de longitudes de onda o haces de luz monocromática y, en dependencia de los fines de la investigación, se puede convertir la luz policromática a monocromática mediante el uso de filtros diseñados para este fin. Las fuentes de luz como lámparas y simuladores solares emiten radiación UV, visible y hasta infrarroja (Galadí, 2010, p. 10).

La longitud de onda y la potencia de las lámparas dependen del gas suspendido en el interior, la temperatura del arco, la presión dentro de la lámpara y del material de la pared de la lámpara.

Las lámparas están constituidas por una ampolla de cuarzo y sílice, en la que se encuentra el filamento o arco eléctrico, un par de electrodos, una resistencia eléctrica y la mezcla gaseosa entre un gas inerte como el argón con vapor del elemento correspondiente, si se trata de una lámpara de mercurio contendrá valor de mercurio. El funcionamiento de una lámpara se basa en el paso de la corriente a través del filamento hasta llegar a la resistencia que está dentro de la ampolla. Esta resistencia calienta los gases al punto que el vapor de mercurio o el xenón conducen la corriente de un electrodo a otro y se genera la luz (Fischer y Hörster, 1992, p. 1).

Tipos de lámparas más utilizados son:

- **Lámparas de mercurio:** son lámparas de luz ultravioleta que emiten un espectro no uniforme con picos de máximos y mínimos en el ultravioleta (en el rango de radiación UVA y UVB 280-400 nm) y otras emiten en parte del visible (Fuentes, Castiñeira, Querarto, 1998, p. 245).

- **Lámparas de xenón:** emiten radiación ultravioleta y visible, sin embargo, el espectro de emisión es continuo, con longitudes de onda de 250 a 700

nm, similar a luz blanca neutra de la luz natural (Fuentes et al., 1998, p. 245).

- **Lámparas de wolframio**: presentan un filamento de este material, las longitudes de onda que suministra están en el intervalo de 350 a 2 200 nm con un máximo en 1 000 nm y se utilizan para el análisis en la región visible, ultravioleta cercano, pero la mayor parte de su energía la emite en la región infrarroja.

- **Lámparas de deuterio:** emiten radiaciones de gran potencia en longitudes de onda entre los 200 y 360 nm. Estas lámparas son las más empleadas para los análisis que requieren ser estudiados en la región ultravioleta.

- **Lámparas de sodio:** poseen de vapor metálico de este elemento, generalmente de baja presión y monocromáticas; para este tipo de lámparas las longitudes de onda que emiten están en los 589 a 589,6 nm (Fuentes et al., 1998, p. 246).

El tipo de lámparas para fotocatálisis difieren principalmente en el espectro de emisión, luz visible y puede diferir en su forma, potencia y tiempo de vida, según las necesidades y aplicaciones que se busquen para la investigación.

1.3.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) son tratamientos que generalmente se aplican para la oxidación de contaminantes orgánicos provenientes de industrias químicas, agroindustriales, textiles, de pinturas, etc. En algunos países como en Estados Unidos, los POA's han sido aplicados en el tratamiento de agua potable desde finales del siglo XX. En la aplicación de estos procesos, el de mayor expectativa es la fotoxidación como fotocatálisis heterogénea (Kommineni, 2000, p. 112).

Los POA's consisten en procesos fisicoquímicos que pueden producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, mediante la generación de especies transitorias como los radicales hidroxilo, oxidantes altamente inestables y reactivos (Kommineni, 2000, p. 113).

El radical hidroxilo tiene la habilidad de iniciar una reacción química de oxidación, en función de su potencial óxido-reductor. El flúor es el agente oxidante más fuerte, con un potencial de oxidación de 3,03 eV seguido del radical hidroxilo con 2,80 eV (Forero et al., 2005, p. 100).

El radical hidroxilo es poco selectivo por lo que puede oxidar casi cualquier compuesto orgánico, principalmente por abstracción de hidrogeno, esto genera radicales orgánicos libres, como se muestra en la ecuación 1.8. Estos radicales libres pueden reaccionar con oxígeno para formar peroxiradicales, que originan una serie de reacciones de oxidación que promueven la mineralización completa de los compuestos orgánicos, para obtener agua, dióxido de carbono y iones inorgánicos como productos finales (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004, p. 84).

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad [1.8]$$

Dónde: $HO^{\bullet}$ es el radical hidroxilo; RH es el compuesto orgánico; $R^{\bullet}$ es el radical orgánico libre y H_2O es agua.

En la fotocatálisis heterogénea los procesos de oxidación ocurren directamente en la superficie del semiconductor. Los huecos fotogenerados en la banda de valencia de la superficie del semiconductor reaccionan con especies dadoras de electrones como las moléculas de agua y generan los radicales hidroxilo, como se indica en la ecuación 1.9 (Garcés et al., 2004, p. 87).

$$h^{+} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^{+} \qquad [1.9]$$

Dónde: h^{+}es la carga de signo positivo o hueco foto-generado y H^{+} es el ion hidrogeno.

Mientras tanto los electrones fotogenerados que se encuentran en exceso en la banda de conducción generan radicales hidroxilo en presencia de oxígeno, se forman radicales superóxidos y peróxido de hidrógeno, que dan paso para la formación de más radicales hidroxilo como se indica en las ecuaciones 1.10, 1.11, 1.12 y 1.13 (Garcés et al., 2004, p. 87).

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad [1.10]$$

$$O_2^{\bullet -} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad [1.11]$$

$$O_2^{\bullet -} + 2H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + 2OH^- + O_2 \quad [1.12]$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^- \quad [1.13]$$

Dónde: O_2 es oxígeno molecular; $O_2^{\bullet -}$ radical superóxido; H_2O_2 es peróxido de hidrógeno y OH^- ion hidroxilo.

Sin los radicales hidroxilo es imposible llevar a cabo los POA's, por lo que la presencia de agentes oxidantes es necesaria para su generación. Entre los agentes oxidantes se encuentra el peróxido de hidrógeno y el oxígeno molecular. El peróxido de hidrógeno permite la formación estequiométrica de los radicales hidroxilo, mediante su descomposición fotocatalítica (Braun, Logrini y Oliveros, 2002, p. 672).

Los POA's más comúnmente utilizados incluyen a la ozonización, los procesos fenton, la oxidación electroquímica y fotoquímica, también se emplean como procesos combinados entre ozono con peróxido de hidrogeno, peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta, catalizadores con UV-visible, ultrasonido, etc. (Forero et al., 2005, p. 100).

1.4 NITRURO DE CARBONO: SÍNTESIS Y APLICACIONES

1.4.1 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

El nitruro de carbono es un material que ha atraído la atención de algunos estudios científicos, esto se debe a que en los últimos años ha habido una búsqueda de materiales fotocatalizadores que sean activados mediante la luz ultravioleta y/o visible y con materia prima de bajo costo. El nitruro de carbono es uno de estos materiales, pues posee excelentes características fotocatalíticas, estabilidad química y se puede sintetizar a partir de materiales baratos y de fácil adquisición como la urea (Jinghai, Tiekai, Zhichao, Graham y Wei, 2011, p. 14 398).

El nitruro de carbono es un compuesto orgánico cíclico conjugado entre átomos de carbono y nitrógeno, como se muestra en la Figura 1.8, es un semiconductor de banda prohibida intermedia, presenta un potencial redox de 2,7 eV, una distancia interplanar de 0,326 nm, presenta orbitales de tipo π, posee una hibridación sp^2, con ángulos de enlace de 120 º, lo que explica la estructura hexagonal que presenta, similar a la del grafeno (Posada, Vázquez, Sánchez, Ramos, Navas y Dante, 2014, p. 237).

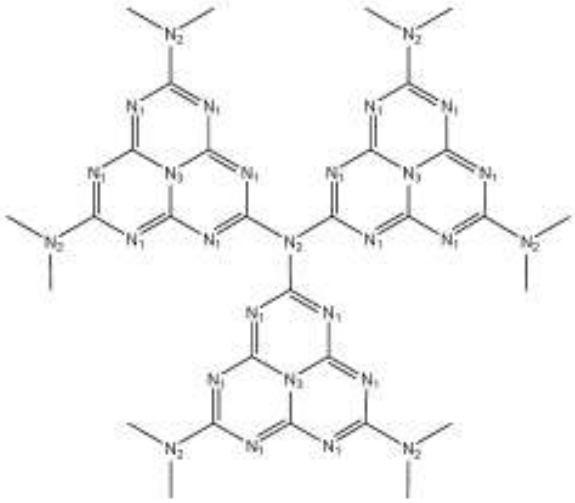

Figura 1.8. Estructura de nitruro de carbono polimérico
(Jinghai et al., 2011, p. 14 399)

El nitruro de carbono se puede presentar en forma de nanolaminas 2D, como se puede apreciar en la Figura 1.9. La estructura 2D del nitruro de carbono es conocida como la estructura del nitruro de carbono grafitico "g-C_3N_4" o también "GCN" (Kishore et al., 2014, p. 139).

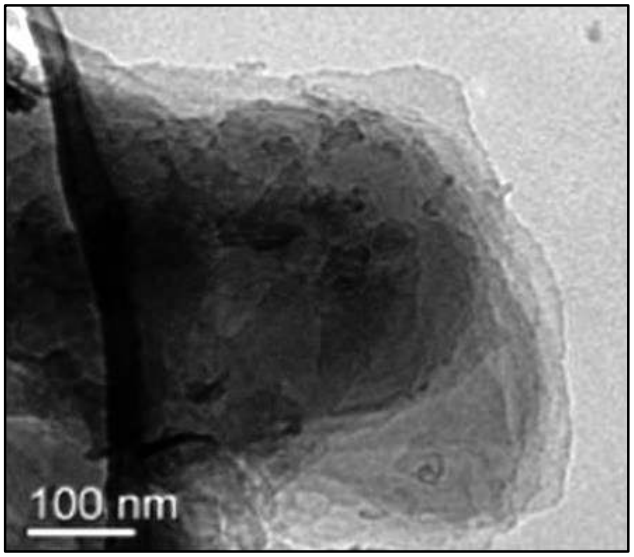

Figura 1.9. Imagen de las hojas apiladas de GCN obtenidas por microscopía electrónica de transición, MET
(Sadhukhan y Barman, 2013, p. 2 753)

Este material es sintetizado como delgadas láminas bidimensionales, lo que le proporciona una gran área superficial, grandes volúmenes de poros y amplios sitios expuestos en la superficie, por lo que posee excelentes características para la fotocatálisis y ha ganado significativa atención para la investigación en la catálisis heterogénea y en la producción de energía (Qiuyan et al., 2014, p. 137).

Este material puede ser identificado mediante algunas técnicas de análisis como las que se mencionan a continuación:

- **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):** la información que entrega este análisis es un espectro en el que se indican las bandas características de los grupos funcionales de un compuesto. Con

esta información se conocerá la estructura química del nitruro de carbono (Qiuyan et al., 2014, p.138).

- **Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS):** la información de este estudio es un espectro en el que se muestran picos correspondientes a la composición química elemental de la muestra (C, N, O) y del estado de oxidación de cada elemento (Qiuyan et al., 2014, p.138).

- **Difracción de rayos X (DRX):** es una técnica de análisis para el estudio del estado cristalino de las sustancias. Este análisis indica cuan cristalino es el sistema. Como los sólidos están constituidos por varias familias de planos, este análisis permite conocer la distancia interplanar de la red. La posición y orientación de estos planos están determinados por los índices de Miller, (hkl), estos son los que determinan la geometría del monocristal. Con este análisis se conocerá si las muestras de nitruro de carbono están apiladas en forma grafítica (Albella, 1993, p. 549).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** la información que entrega este análisis es una imagen tridimensional, con lo que se confirmará la organización morfológica característica del nitruro de carbono (Posada, et al., 2014, p. 240).

- **Espectroscopia UV-visible:** mediante un espectro de absorbancia se puede conocer la región donde adsorbe mejor el catalizador, y con el método Kubelk-Munk se puede determinar el valor del ancho de la banda prohibida “Eg” y, con ello, clasificar la aplicación del semiconductor (Kishore et al., 2014, p. 143).

- **Fotoluminiscencia:** es un método de análisis, con el cual se podrá determinar la capacidad fotocatalítica del semiconductor, por la absorción de fotones o radiación electromagnética en la superficie del catalizador; también se puede conocer cuan rígido es cada sistema, debido a que la estructura molecular determina la intensidad del pico de emisión. La

fotoluminiscencia es favorecida en moléculas rígidas y planas, por lo que la falta de rigidez en un material semiconductor aumenta la velocidad de separación y recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, disminuyendo la capacidad fotocatalítica (Qiuyan et al., 2014, p.140).

- **Análisis de termogravimetría (TG):** mediante termogramas muestran la curva de descomposición térmica de una muestra y permite conocer la estabilidad térmica de la muestra, al mostrar la pérdida de masa en un rango de temperatura; este cambio puede relacionarse con las reacciones de descomposición u oxidación, por vaporización, sublimación y desorción que se producen a esa temperatura. Este análisis es complementario a la calorimetría diferencial de barrido (DSC), porque indica el cambio termodinámico del sistema y permite, de cierta manera, clasificar la naturaleza de las reacciones que se están produciendo (Sadhukhan y Barman, 2013, p. 2 754).

1.4.2 SÍNTESIS

Han existido algunos esfuerzos para sintetizar el nitruro de carbono a gran escala y para ello se necesita un material orgánico rico en nitrógeno, al cual se le debe aplicar un tratamiento térmico (Jinghai et al., 2011, p. 14 398).

Groenewolt y Antonietti (2005) emplearon cianamida y dicianamida como materia prima para la síntesis de nitruro de carbono, con flujo constante de nitrógeno. Otra forma fue empleada por Yan, Li y Zou (2009), los cuales calentaron directamente la melanina en un sistema semi-cerrado y se obtuvo nitruro de carbono. En cambio Lotsch y Schnick (2005) realizaron la transformación térmica de dicianamida guanilurea y también obtuvieron nitruro de carbono (Groenewolt y Antonietti, 2005, p. 1 789; Yan et al., 2009, p. 10 397; Lotsch y Schnick, 2005, p. 3 977).

Sin embargo, todos estos compuestos utilizados como materia para la síntesis de nitruro de carbono son tóxicos, no amigables con el medio ambiente e inestables o difíciles de manipular a larga escala (Jinghai et al., 2011, p. 14 399). Jinghai et al. (2011) presentan en su estudio que se puede utilizar urea para la síntesis de nitruro de carbono, la cual es sometida a un tratamiento térmico de pirólisis a 550 °C por 3 h, con lo que se obtiene el nitruro de carbono, sin la necesidad de utilizar atmósferas modificadas. El rendimiento en peso de esta reacción es de 4 % (Jinghai et al., 2011, p. 14 399)

A continuación, se presenta la Figura 1.10 donde se muestra un mecanismo propuesto para la síntesis de nitruro de carbono a partir de urea, aquí se puede apreciar algunos compuestos intermedios que se forman hasta llegar al nitruro de carbono grafítico como: el biuret, el ácido cianúrico, la *amelida*, la melamina, el *melón*.

La urea es una materia prima muy importante en la industria química, se encuentra en la naturaleza pero también es sintetizada a partir de dióxido de carbono y amoniaco, es un compuesto común en el medio y se puede considerar económica su producción. La urea es utilizada para producir el reactivo Biuret, la melanina a gran escala y, sobre todo, para la producción de fertilizante nitrogenado (Mikkelsen, 2007. pp. 6-7). Por estas razones, en el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de nitruro de carbono a partir de urea.

El GCN al estar compuesto principalmente por carbono y nitrógeno, los complejos inorgánicos y metales pueden ser incorporados a la estructura del anfitrión sin tener que cambiar en gran manera su composición, esto permite ajustar las propiedades fisicoquímicas del catalizador, cambiar su reactividad, cambiar sus propiedades electrónicas e incrementar sus aplicaciones. Dopar al GCN con metales, promueve la formación de estructuras hibridas metal-orgánicas, la presencia de metales en la estructura del nitruro de carbono obstaculiza la recombinación de los portadores de carga y mejora la eficiencia fotocatalítica del semiconductor (Chen et al., 2010, p. 414).

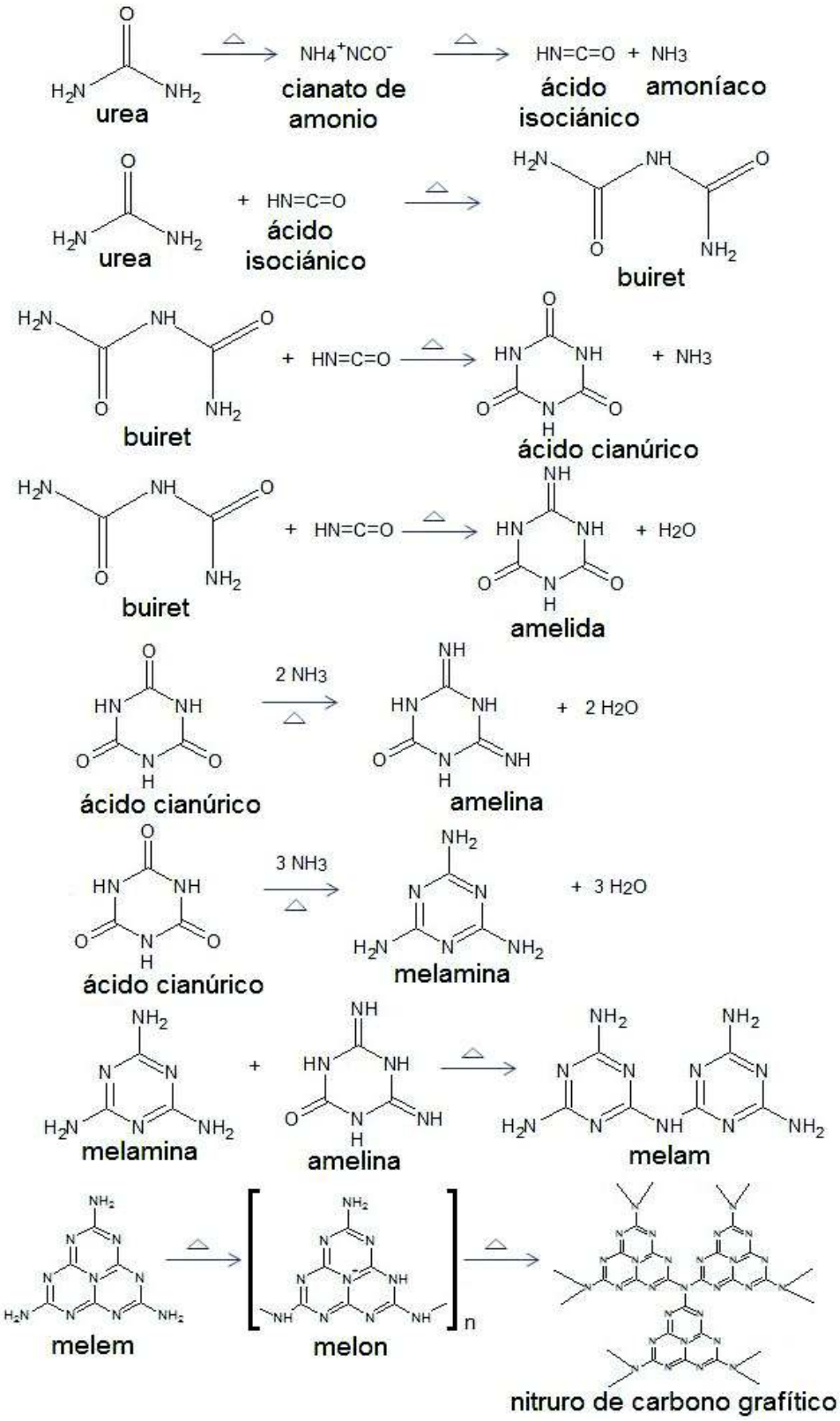

Figura 1.10. Mecanismo de síntesis de nitruro de carbono propuesto a partir de urea
(Jinghai et al., 2011, p. 14 400)

Los metales pueden ser incorporados en la síntesis de GCN antes del proceso de pirólisis, de esta forma pasan a ser parte *in situ* de la estructura, como se muestra en la Figura 1.11. Lo que sucede es que los metales se oxidan para obtener productos más estables como el Fe_2O_3, estos óxidos metálicos en nanoescala son materiales funcionales que no requieren activación o regeneración a altas temperaturas, contribuyen con grandes áreas superficiales en el semiconductor y conservan su actividad catalítica en caso de reusarlo (Kishore et al., 2014, p. 139).

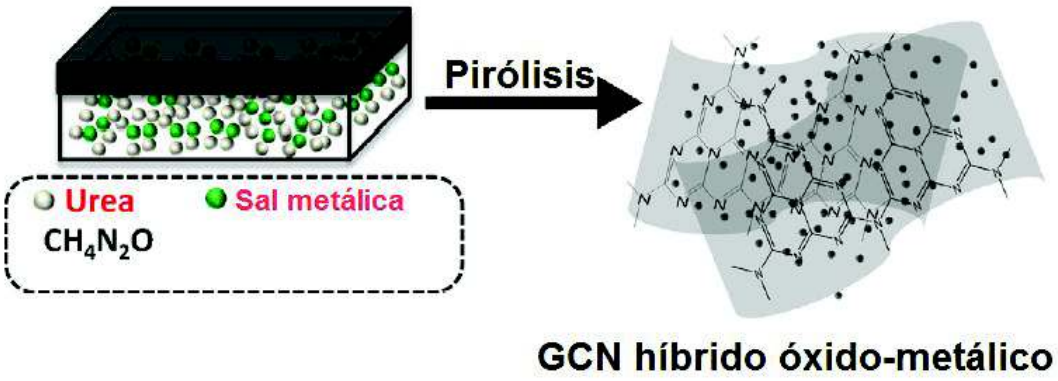

Figura 1.11. Representación de la obtención de nitruro de carbono dopado con metales, a partir de urea y sales metálicas
(Kishore et al., 2014, p. 141)

1.4.3 APLICACIONES

El nitruro de carbono es investigado para diferentes aplicaciones potenciales como las que se mencionan a continuación:

- Sensor de gases: el nitruro de carbono tiene la capacidad de adsorber gases en la superficie, por la interacción entre las moléculas del gas y las moléculas del nitruro de carbono mediante la formación de complejos en la superficie del catalizador. Dentro de este marco se ha desarrollado un sensor con un sistema de humedad integrado basado en películas de nitruro de carbono (Kishore et al., 2014, p. 139).

- Almacenamiento de energía: en los últimos años se ha trabajado sobre el diseño de supercondesadores planos y flexibles. Esta tecnología requiere electrodos de materiales con buenas propiedades electroquímicas, alta integridad mecánica a la flexión o plegado y de ligero peso. El nitruro de carbono puede apilarse en capas, como nanolaminas 2D, convirtiéndose en una red flexible, donde los iones de los electrolitos son transportados fácilmente por canales 2D, para mejorar el rendimiento electroquímico del condensador (Qiuyan et al., 2014, p. 135).

- Catálisis heterogénea: el nitruro de carbono también es investigado para aplicaciones de catálisis heterogénea, debido a que se presenta como un sólido poroso y particulado, que puede ser suspendido en una solución mediante la sonificación y con casi cualquier solvente orgánico, incluso en agua. Además, luego de ocurrida la reacción, es fácilmente separado mediante centrifugación y, como ya se mencionó, posee una gran área superficial, lo que le permite ser usado para diversas reacciones catalíticas, por ejemplo Qiuyan et al., (2014) en su trabajo de investigación, presenta la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído con GCN, con burbujeo de oxígeno por 4 h y en presencia de una lámpara se xenón de 300 W y obtiene una conversión del 9 % (Qiuyan et al., 2014, p. 140).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-C_3N_4), A PARTIR DE UREA, EN CONDICIONES PURAS Y DOPADO CON SALES DE COBRE, HIERRO Y MANGANESO, MEDIANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE PIRÓLISIS A 600 °C

Para determinar el tiempo de la síntesis del nitruro de carbono puro y dopado con metales de cobre, hierro y manganeso se llevó a cabo un tratamiento térmico de pirólisis a 600 °C.

2.1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los reactivos utilizados para la síntesis de nitruro de carbono fueron:

- Urea, CH_4N_2O, 99 % (MERCK).
- Sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, 99,08 % (BODI).
- Sulfato de hierro heptahidratado, $FeSO_4{\cdot}5H_2O$, 99,02 % (VETEC).
- Sulfato de manganeso monohidratado, $MnSO_4{\cdot}H_2O$, 99,80 % (VETEC).

El equipo requerido para el tratamiento térmico de pirólisis fue una mufla VULCAN A130, ubicada en el Centro de Investigaciones Aplicadas a los Polímeros (CIAP) de la Escuela Politécnica Nacional y se utilizó un crisol con tapa con la capacidad volumétrica de 50 mL.

2.1.2 METODOLOGÍA

Se desarrolló un diseño experimental completamente al azar (DCA) donde las muestras de nitruro de carbono permanecieron a 600 ºC. Se probaron tres tiempos de síntesis: 10, 30 y 40 min, se seleccionaron los tiempos que permitieron obtener los catalizadores deseados; para ello se realizó una comparación de los espectros de infrarrojo de las muestras obtenidas experimentalmente del proceso de pirólisis con el espectro de infrarrojo de nitruro de carbono encontrado por Dante et al., (2013) (p. 156).

Para la síntesis de nitruro de carbono puro se pesaron 25 g de urea en una balanza analítica (DENVER, ±0,1 mg). Luego, la urea fue introducida en un crisol tapado en la mufla, donde el calentamiento fue realizado con dos rampas de temperatura a una velocidad constante de calentamiento de 60 ºC/min, en cada rampa. Como se puede apreciar en la Figura 2.1, la primera rampa cubrió el rango de temperatura desde 18 ºC hasta 300 ºC; a esta temperatura, la muestra permaneció por un intervalo de tiempo de 3 min y, posteriormente, se desarrolló la segunda rampa para alcanzar los 600 ºC.

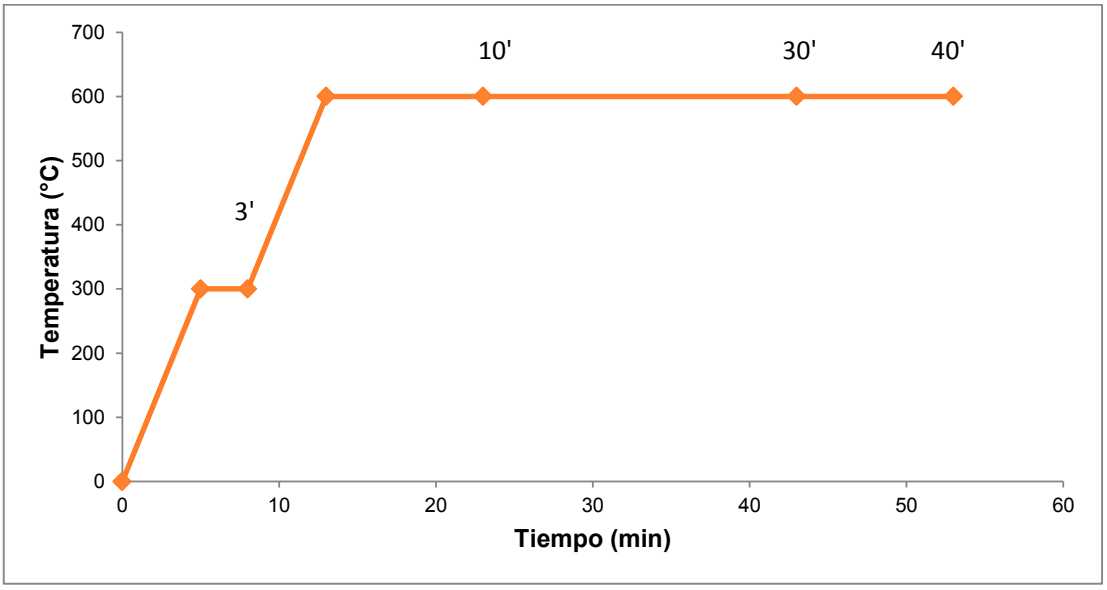

Figura 2.1. Velocidad de calentamiento para la muestra de urea, pirólisis a 600 °C por 40 min

Para la síntesis de nitruro de carbono dopado con los metales, se pesaron en una balanza analítica 30 g de urea y 0,5 g de la correspondiente sal. La mezcla de urea con cada sal fue introducida en un crisol tapado en la mufla y el calentamiento también fue realizado con dos rampas como se indicó anteriormente y a una velocidad de calentamiento de 60 ºC/min. Una vez alcanzada la temperatura de 600 ºC las muestras se mantuvieron por 10, 30 y 40 min.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NITRUROS DE CARBONO SINTETIZADOS, PURO Y DOPADOS CON LOS METALES DE COBRE, HIERRO Y MANGANESO, MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR), DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX), MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM), ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS), ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS, FOTOLUMINISCENCIA, ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

2.2.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Este análisis fue realizado en el centro de investigaciones aplicadas a los polímeros (CIAP), por el analista encargado, mediante un equipo de espectroscopía de infrarrojo marca Perkin Elmer Spectrum-one. Se compararon los espectros infrarrojo obtenidos para las muestras con el espectro presentado por Dante et al., (2013) (p. 156).

Se aplicaron las siguientes técnicas de análisis químico a las muestras que fueron confirmadas como nitruro de carbono puro y dopado con metales. Todas las técnicas aplicadas fueron realizadas en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Autónoma de México (UNAM) con excepción del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, que fue realizado en el CIAP.

2.2.2 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS)

La información que se obtuvo de este análisis fue la composición química elemental de las muestras de GCN y del estado de oxidación de cada elemento, mediante un espectro en el que se mostraran picos correspondientes a cada elemento (C, N, O), (Qiuyan et al., 2014, p. 138). Este análisis se realizó en el equipo de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X marca Versaprobe II de physical electronics.

2.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Mediante el equipo de difracción de rayos X marca Siemens D500 y software Diffac-AT, se obtuvo un difractograma de rayos X, para identificar la estructura tridimensional del GCN, la distancia entre dos planos consecutivos de la estructura y el grado de cristalinidad del sólido.

2.2.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante este análisis se obtuvo una imagen tridimensional, con la que se confirmó la organización morfológica característica del nitruro de carbono (Posada et al., 2014, p. 240). Este análisis se realizó en el equipo de microscopía electrónica de barrido marca JEOL SEM, modelo 7 600.

2.2.5 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Mediante el equipo de espectrofotometría UV-Vis marca Shimadzu, modelo U-2600, se obtuvo un espectro UV-Vis para conocer la capacidad de fotoabsorción en la región de luz visible de los nitruros de carbono sintetizados. Además, se obtuvo el ancho de la “band gap” de los semiconductores mediante el método de Kubelka-Munk (Posada, et al., 2014, p 237; Qiuyan et al., 2014, p. 139).

2.2.6 FOTOLUMINISCENCIA

El resultado de este análisis fue un espectro de emisión, que muestra la capacidad de la absorción de fotones en la superficie del catalizador por la transición de cargas que se produce a lo largo del “band gap”. También se determinó la longitud de onda del pico emisión de cada muestra y mediante la intensidad del pico de emisión se estableció cuan rígida es la muestra de nitruro de carbono (Qiuyan et al., 2014, p. 140).

2.2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Mediante el análisis del TGA, se obtuvo información sobre la estabilidad térmica de las muestras de nitruro de carbono, este análisis se realizó en el equipo termogravimétrico marca Shimadzu y modelo TGA-50. Para saber la información sobre de cambio de fase y puntos de ebullición en la síntesis de nitruro de carbono se utilizó el equipo de calorimetría diferencial de barrido marca Netzsch Phoemix F1.

2.3 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIPO DE CATALIZADOR DE NITRURO DE CARBONO GRAFITICO (g-C_3N_4) PURO Y DOPADO CON METALES, EN EL RENDIMIENTO DE LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Para determinar la influencia del catalizador en el rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, se desarrolló un método de análisis en cromatografía liquida de alta eficiencia.

2.3.1 DESARROLLO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS EN EL EQUIPO HPLC PARA ALCOHOL BENCÍLICO, BEZALDEHÍDO Y ÁCIDO BENZOICO

La cromatografía liquida de alta eficiencia (HPLC) se utilizó para la determinación cuantitativa del alcohol bencílico, benzaldehído y alcohol bencílico. Las características técnicas de este equipo se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características técnicas del equipo HPLC empleado para el análisis de la reacción de oxidación del alcohol bencílico

Característica	Descripción
Marca	HPLC Agilent Technologies L1 120
Software	EZChrom Elite TM Compact (versión 3.3.2)
Detector	Ultravioleta

2.3.1.1 Reactivos Utilizados

Para la preparación de las soluciones se utilizó agua desionizada (0,0549 $\mu S \cdot cm^{-1}$) y reactivos de grado analítico: alcohol bencílico (Fisher Scientific, 99,9 %), benzaldehído (Fisher Scientific, 99,9 %) y ácido benzoico (AG Seelze-

Hannover, 99,9 %). Para la fase móvil se utilizó acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific, 99 %) y fosfato di-ácido de potasio grado analítico (Sigma, 99 %).

2.3.1.2 Métodos

Mediante la investigación mostrada por Kashani, Moghaddam y Mehramizi (2012), se establecieron los parámetros a ser utilizados en el equipo HPLC para el análisis de: alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico (Kashani, Moghaddam y Mehramizi, 2012, pp. 98-100).

Para establecer la longitud de onda de trabajo se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis HITACHI (modelo U – 1900). Para ello, se prepararon soluciones de alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con agua desionizada, cada una de una concentración de 5 µg/mL. Las soluciones se analizaron en un rango de 190 a 270 nm, con ello que se determinaron las longitudes de onda de máxima absorbancia de cada solución. La longitud de onda de trabajo se eligió en el punto en el tres compuestos presentaron absorbancias similares.

Una vez determinada la longitud de onda de trabajo para el equipo HPLC, se probaron las proporciones en volumen de la fase móvil: acetonitrilo y solución buffer de: 40:60, 50:50 y 60:40. El flujo de la fase móvil se mantuvo de 1,2 mL/min a una temperatura de 25 ºC y un volumen de inyección de 20 µL.

2.3.1.3 Elaboración de las curvas de calibración

Una vez definidas las condiciones de análisis, se prepararon seis soluciones que contenían los tres compuestos a distintas concentraciones; 1 µg/mL, 5 µg/mL, 10 µg/mL, 15 µg/mL, 20 µg/mL y 30 µg/mL para el benzaldehído y el ácido benzoico, y de 20 µg/mL, 30 µg/mL, 40 µg/mL, 50 µg/mL, 60 µg/mL a 70 µg/mL para el alcohol bencílico (Kashani et al., 2012, p. 98).

Estas soluciones se inyectaron al equipo HPLC y se obtuvieron los valores de área de los tres compuestos a cada concentración. Con los datos de concentración y los datos de las áreas se construyeron las curvas de calibración, y con ellos se determinaron los valores de concentración del reactivo alcohol bencílico y los productos benzaldehído y ácido benzoico de la reacción de oxidación.

2.3.2 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

2.3.2.1 Reactivos y equipos

Se utilizaron los siguientes reactivos: alcohol bencílico grado analítico (Fisher Scientific, 99,9 %), peróxido de hidrógeno con 30 % v/v de pureza (Fisher) y oxígeno con 99,5 % de pureza (Linde).

Los equipos e implementos que se utilizaron fueron los siguientes:

- Balanza analítica (Denver), 210 g, 0.0001 g
- Sonificador (Branson), serie 1 510 R
- Plancha de agitación magnética VWR®
- Reactor batch de vidrio (LMS), 25/1 mL ± 0,5 mL
- Lámpara de xenón (XTREME POWER), H4, 9 005, 12 V, 100 W

2.3.2.2 Tratamiento con peróxido de hidrógeno

Se preparó una solución madre de alcohol bencílico a una concentración de 50 µg/mL. En cada ensayo se trabajó con muestras de un volumen de 20 mL, se añadieron 0,0020 g de catalizador y se sonificó a la mezcla por 30 min.

A la solución de alcohol bencílico con el catalizador suspendido se le añadió el peróxido de hidrógeno, en una proporción estequiométrica 10 veces más que la

cantidad del alcohol bencílico. La reacción se efectuó en presencia de luz visible proveniente de una lámpara de xenón, cuyo espectro de intensidad luminosa se presenta en el Anexo I. La reacción se llevó a cabo durante 2 h a una distancia de separación de la lámpara de 12 cm, a esta distancia ya no existió evaporación de la mezcla y la temperatura permaneció constante. Además, este proceso fue sometido a agitación constante de 400 rpm de una plancha de agitación magnética de la marca VWR® (Qiuyan et al., 2014, p. 137).

Para obtener el rendimiento de la reacción en la formación de benzaldehído y ácido benzoico se utilizaron las ecuaciones 2.1 y 2.2:

$$\text{Rendimiento}_{\text{benzaldehído}} = \frac{\text{moles producidas de benzaldehído}}{\text{moles alimentadas de alcohol bencílico}} \times 100 \qquad [2.1]$$

$$\text{Rendimiento}_{\text{ác. benzoico}} = \frac{\text{moles producidas de ác. benzoico}}{\text{moles alimentadas de alcohol bencílico}} \times 100 \qquad [2.2]$$

El diseño experimental que se aplicó para la oxidación de alcohol bencílico con el peróxido de hidrógeno fue uno completamente al azar (DCA), donde la variable de diseño fue el catalizador utilizado y las variables de respuesta fueron los porcentajes de rendimiento de la reacción de oxidación respecto a la producción benzaldehído y al ácido benzoico, con tres repeticiones de cada ensayo.

Cabe señalar que para todos los análisis estadísticos de los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación se utilizó el software STATGRAPHICS Centurion XVI, versión 16.1.11, y a través de un análisis de varianza se diagnosticó si existieron diferencias estadísticamente significativas entre las pruebas realizadas.

2.3.2.3 Tratamiento con oxígeno

De igual manera se preparó una solución madre de alcohol bencílico con una concentración de 50 µg/mL. En cada ensayo se trabajó con muestras de un

volumen de 20 mL, se añadieron 0,0020 g de catalizador y se sonificó a la mezcla por 30 min.

La solución de alcohol bencílico con el catalizador suspendido fue sometida a una dosis constante de oxígeno de 0,4 L/min. La reacción se efectuó en presencia de luz visible proveniente de una lámpara de xenón a una longitud de onda mayor a 460 nm, por el tiempo de 2 h y a una distancia de separación de 12 cm. Además, este proceso fue sometido a una agitación constante de 400 rpm de una plancha magnética de la marca VWR® (Qiuyan et al., 2014, p. 137). Este proceso está representado en la Figura 2.2.

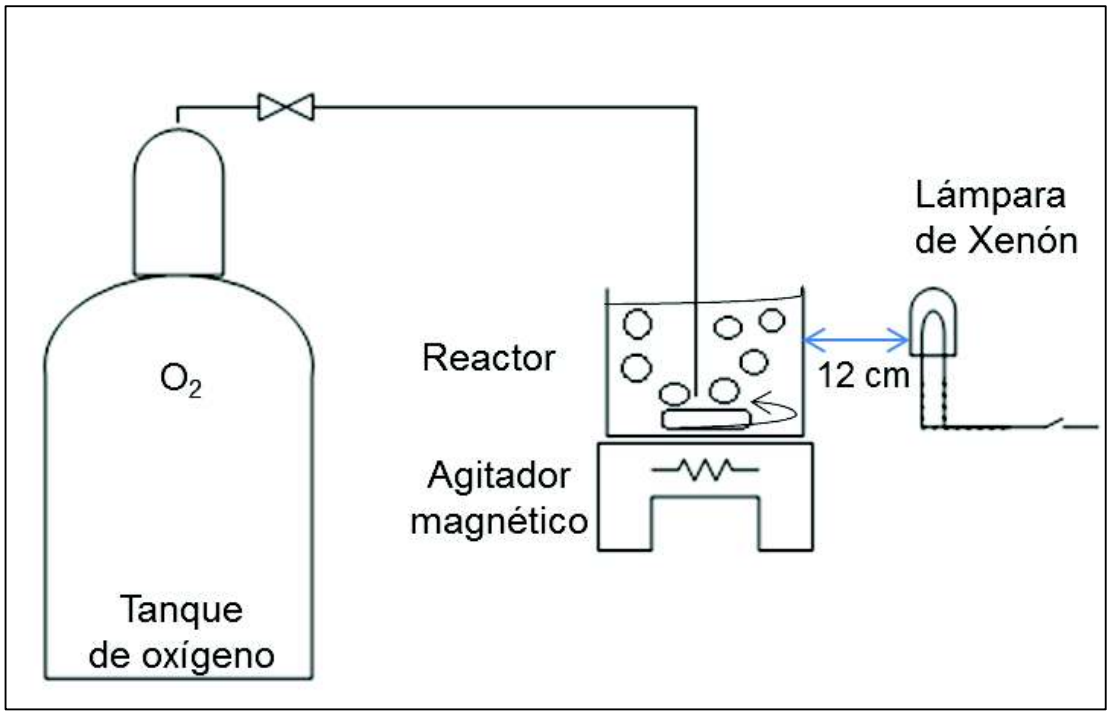

Figura 2.2. Esquema del sistema de burbujeo de oxígeno para la oxidación fotocatalítica del alcohol bencílico

El diseño experimental que se aplicó para la oxidación de alcohol bencílico con burbujeo de oxígeno fue un diseño completamente al azar, donde la variable de diseño fue el catalizador utilizado y las variables de respuestas fueron los porcentajes de rendimiento de la reacción de oxidación respecto al benzaldehído y al ácido benzoico, con tres repeticiones de cada ensayo.

2.4 EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO CON CADA TIPO DE CATALIZADOR DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($G\text{-}C_3N_4$)

Para el estudio cinético de la reacción de oxidación de alcohol bencílico se utilizaron los materiales y equipos de la sección 2.3.2.1, se aplicaron los tratamientos señalados en 2.3.2.2 y 2.3.2.3, pero para medir la velocidad de la reacción se determinó la variación de la concentración del reactivo alcohol bencílico y de los productos benzaldehído y acido benzoico cada 30 min hasta las 2 h.

Para los tratamientos con el peróxido de hidrógeno y con oxígeno se aplicó un diseño experimental completamente al azar, para cada tratamiento, en el que la variable de diseño fue el catalizador utilizado y las variables de respuesta fueron los porcentajes de conversión de la reacción de oxidación y los porcentajes molares de benzaldehído y ácido benzoico, por cada 30 min hasta las 2 h y se realizaron tres repeticiones de cada ensayo, el tamaño del diseño fue de 5 tiempos × 4 catalizadores × 3 repeticiones.

Para determinar el porcentaje de conversión de la oxidación de alcohol bencílico, se utilizó la ecuación 2.3:

$$\text{Porcentaje de conversión} = \frac{\text{moles iniciales-moles finales}}{\text{moles iniciales}} \times 100 \qquad [2.3]$$

Para el estudio cinético las muestras de la reacción fueron tomadas cada 30 min durante 2 h, pero en el tratamiento de oxígeno se aplicó una variación, la cual fue realizar una medición extra a los 15 min de iniciada la reacción y se realizaron tres repeticiones de cada ensayo, por lo que el tamaño del diseño fue de 6 tiempos × 4 catalizadores × 3 repeticiones. Las muestras tratadas con los tratamientos de peróxido de hidrógeno y oxígeno fueron analizadas mediante cromatografía liquida de alta eficiencia (HPLC). Una vez obtenidos los datos experimentales de

la cinética de la reacción con cada catalizador se obtuvieron las ecuaciones de la velocidad de la reacción. Debido a que las concentraciones de los oxidantes fueron relativamente grandes respecto al alcohol bencílico, los datos de la concentración del alcohol obtenidos experimentalmente se ajustaron a una reacción de pseudo-primer orden.

2.5 VALORACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA CINÉTICA DE REACCIÓN CON EL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO QUE HAYA PRESENTADO LOS MEJORES RESULTADOS EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Luego de transcurridas las 2 h de reacción de oxidación del alcohol bencílico, la mezcla de reacción se centrifugó a 9,8 $\times g$ por 5 min en la centrífuga marca WIFIG 200E. El líquido sobrenadante se desechó mientras que el material sedimentado se recogió en un crisol. Este último se secó en la estufa, marca Memmert (modelo S 30), a 60 ºC por 4 h.

Se recuperó el catalizador que presentó los mejores resultados en la cinética de oxidación del alcohol bencílico y se utilizó por tres ocasiones más en la reacción de oxidación con el tratamiento de burbujeo de oxígeno, como se indica en la sección 2.3.2.3. Se realizaron dos repeticiones de este procedimiento como se indica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Tabla representativa de los resultados de reutilización del catalizador por cuatro ocasiones

Repeticiones	**Repetición 1**	**Repetición 2**	**Repetición 3**
Reacción 1	Conversión 1.1	Conversión 2.1	Conversión 3.1
Reacción 2	Conversión 1.2	Conversión 2.2	Conversión 3.2
Reacción 3	Conversión 1.3	Conversión 2.3	Conversión 3.3
Reacción 4	Conversión 1.4	Conversión 2.4	Conversión 3.4

El porcentaje de conversión se obtuvo mediante la ecuación 2.3 mostrada en la sección 2.4.

Los resultados de la capacidad de reutilización del catalizador de nitruro de carbono fueron analizados estadísticamente mediante el uso del software STATGRAPHICS Centurion XVI, versión 16.1.11, para diagnosticar si existieron diferencias estadísticamente significativas entre los experimentos realizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE NITRURO DE CARBONO

Después de seguir el procedimiento señalado en la metodología experimental de la sección 2.1.2 para la síntesis de nitruro de carbono puro y dopado con metales, a partir de urea y sales metálicas, se obtuvieron las muestras sintetizadas a 10 min, 30 min y 40 min.

El rendimiento de las reacciones de síntesis de nitruro de carbono para cada tiempo se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados del rendimiento de la reacción de pirolisis de nitruro de carbono puro y dopado de metales

Tiempo [min]	**Rendimiento [%]**			
	GCN	GCNFe	GCNMn	GCNCu
10	4,69	4,22	4,23	**4,20**
30	2,03	**1,70**	**1,71**	1,50
40	**0,17**	0,09	0,10	0,008

El mejor tiempo de síntesis a 600 °C para obtener nitruro de carbono puro a partir de urea fue de 40 min, debido a que a este tiempo las muestras presentaron un espectro de infrarrojo correspondiente al de nitruro de carbono característico, como se muestra en la sección 3.2. Las muestras de urea que fueron llevadas a 600 °C por 10 min y 30 min fueron sustancias que en los análisis no correspondieron a los compuestos de nitruro de carbono. Por esta razón, el tiempo de síntesis para obtener nitruro de carbono puro a partir de urea a 600 ºC fue definido en 40 min.

El mejor tiempo de síntesis a 600 °C para obtener nitruro de carbono dopado con hierro a partir de urea y sulfato de hierro fue de 30 min. A este tiempo de permanencia, las muestras de urea con sulfato de hierro mostraron un espectro

de infrarrojo correspondiente al característico para el nitruro de carbono, como se muestra en la sección 3.2.

El mejor tiempo de síntesis a 600 °C para obtener nitruro de carbono dopado con manganeso a partir de urea y sulfato de manganeso también fue de 30 min. A este tiempo de síntesis las muestras de urea con sulfato de manganeso mostraron un espectro de infrarrojo similar al correspondiente de nitruro de carbono puro como se muestra en la sección 3.2.

El mejor tiempo de síntesis a 600 °C para obtener nitruro de carbono dopado con cobre a partir de urea y sulfato de cobre fue de 10 min, mientras que las muestras sintetizadas a 30 min y a 40 min fueron sustancias que en los análisis no correspondieron a los compuestos de nitruro de carbono.

Cabe recalcar que en esta experimentación un mayor tiempo de pirólisis no favoreció la obtención de mayor cantidad del producto y el peso no estuvo relacionado con la calidad del producto. Por ello las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales presentaron diferentes tiempos de síntesis.

Los GCN dopados con metales requirieron menor tiempo de síntesis respecto al GCN puro, esto posiblemente se deba a la presencia de los óxidos metálicos formados en la pirólisis, que actuaron como catalizadores en la síntesis (Jinghai et al., 2011, p.14 398).

Los valores obtenidos de rendimiento en peso en este trabajo fueron menores a 4 %, en todos los ensayos. Este resultado es concordante con el rendimiento obtenido por Jinghai et al. (2011) al someter a la urea a 550 °C por 3 h (p.14 399).

3.2 CARACTERIZACIÓN LOS NITRUROS DE CARBONO SINTETIZADOS, PURO Y DOPADOS CON LOS METALES DE COBRE, HIERRO Y MANGANESO

3.2.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del nitruro de carbono mediante la técnica de análisis de espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier. En la Figura 3.1 se muestran los espectros de infrarrojo de nitruro de carbono obtenidos experimentalmente.

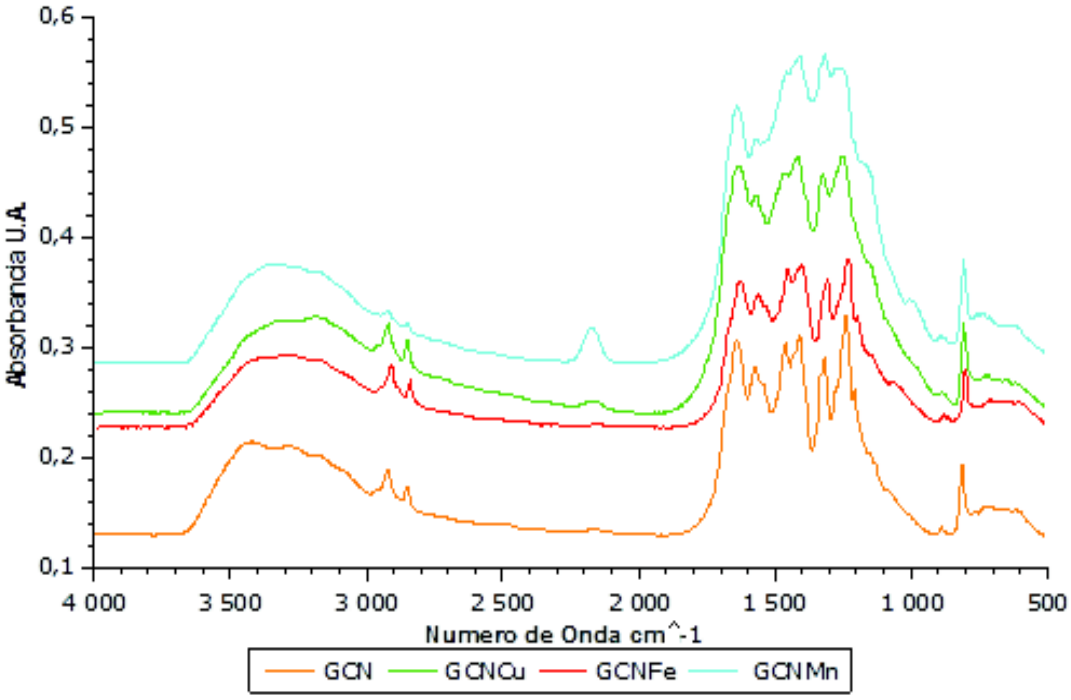

Figura 3.1. Espectros infrarrojos de nitruro de carbono sintetizados a 600 ºC

En el análisis de las bandas se puede observar que los picos correspondientes al rango 3 500 - 2 901 cm^{-1} se deben a la interacción del enlace nitrógeno hidrógeno N-H, la banda en el número de onda 1 652 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento del enlace carbono nitrógeno C-N, es un estiramiento asimétrico del anillo. Las bandas correspondientes a los números de onda 1 586, 1 467 y 1

421 cm^{-1} posiblemente se deban a los modos vibracionales de estiramiento simétrico del anillo, respiración del anillo. La banda que se encuentra en 1 400 cm^{-1} pertenece al estiramiento del nitrógeno terciario que se encuentra en la mitad de la estructura de GCN (Dante et al., 2013, p. 155; Jie et al., 2014, p. 226).

Las bandas de 1 323 y 1 224 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales del nitrógeno secundario (unidades enlazadas C-NH-C). La banda correspondiente al número de onda 933 cm^{-1} es la correspondiente a la formación de unidades repetitivas de nitruro de carbono, lo que indica la presencia de la formación de un polímero. Y por último la banda en 817 cm^{-1} corresponde al modo de flexión o doblamiento fuera del plano del anillo (Dante et al., 2013, p. 155).

El espectro infrarrojo presentado en la Figura 3.2 corresponde al nitruro de carbono sintetizado a partir de cianurato de melamina a las temperaturas de 550 ºC y 600 ºC, sus bandas y números de onda son idénticas y correspondientes a los obtenidos en el presente estudio a partir de urea y sales metálicas.

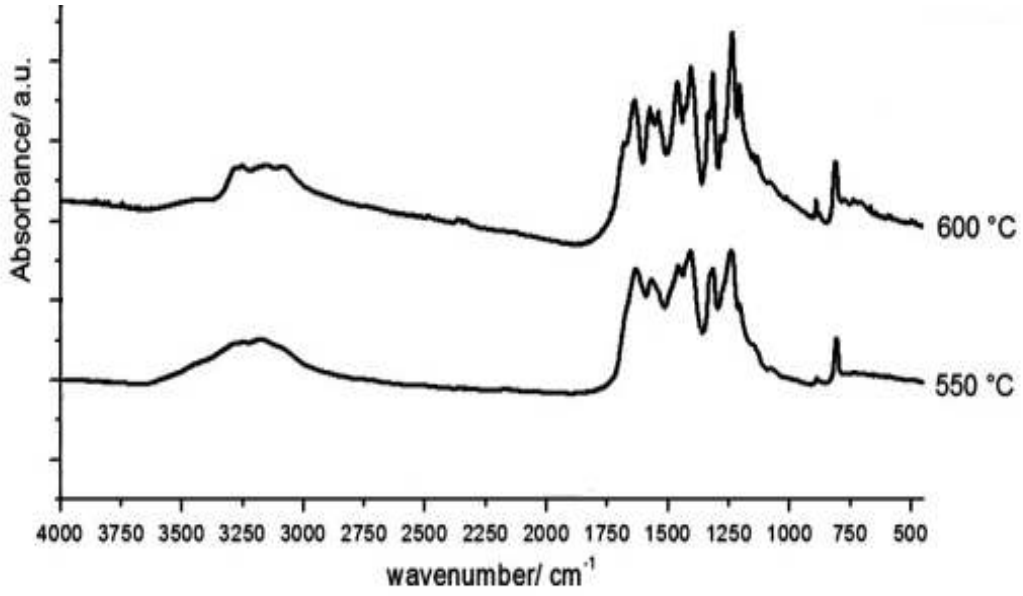

Figura 3. 2. Espectros infrarrojos de nitruro de carbono sintetizados a partir de cianurato de melanina, a las temperaturas de 550 ºC y 600 ºC
(Dante et al., 2013, p. 156)

Como el espectro infrarrojo es la huella digital de un material, las bandas del espectro infrarrojo revelaron una estructura molecular típica del nitruro de carbono. Las bandas mostradas en los espectros de infrarrojos de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales son bandas de los estiramientos típicos de los modos vibracionales de las unidades de repetición de nitruro de carbono provenientes de Dante et al. (2013) y Jinghai et al. (2011), por lo que las muestras sintetizadas a partir de urea y con sales metálicas son nitruro de carbono (Dante et al., 2013, p. 155; Jinghai et al., 2011, p. 14 398).

3.2.2 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X (XPS)

La Figura 3.3 (a) presenta los tres elementos de la composición química del nitruro de carbono, carbono, nitrógeno y oxígeno, obtenidas a partir de la caracterización XPS de cada muestra. Para el espectro del carbono “C,1s” de la Figura 3.3 (b), existen dos especies principales de carbono presentadas en la muestra: una a 283,6 eV, este pico corresponde al enlace sp^2 C–C, y el otro pico a 285,5 eV es el enlace sp^2 de carbono unido a dos átomos de nitrógeno de la forma N–C═N (Sadhukhan y Barman, 2013, p. 2 754).

Para el oxígeno “O,1s” el espectro que se muestra en la Figura 3.3 (c), presentó un pico a 528,8 eV, que corresponde al enlace carbono oxígeno por el CO_2 absorbido (Jinghai et al., 2011, p. 14 399).

El espectro del nitrógeno “N, 1s” de la Figura 3.3 (d), mostró dos picos: uno a 394,2 eV, que corresponde a los enlaces sp^2 de los átomos de nitrógeno con los átomos de carbono en el anillo aromático, el otro pico a 396 eV corresponde a los átomos de nitrógeno terciarios unidos a átomos de carbono con enlaces sp^2 o sp^3 en la forma $N–(C)_3$, este átomo de nitrógeno se encuentra probablemente en la mitad de la estructura de GCN (Jie et al., 2014, p. 226).

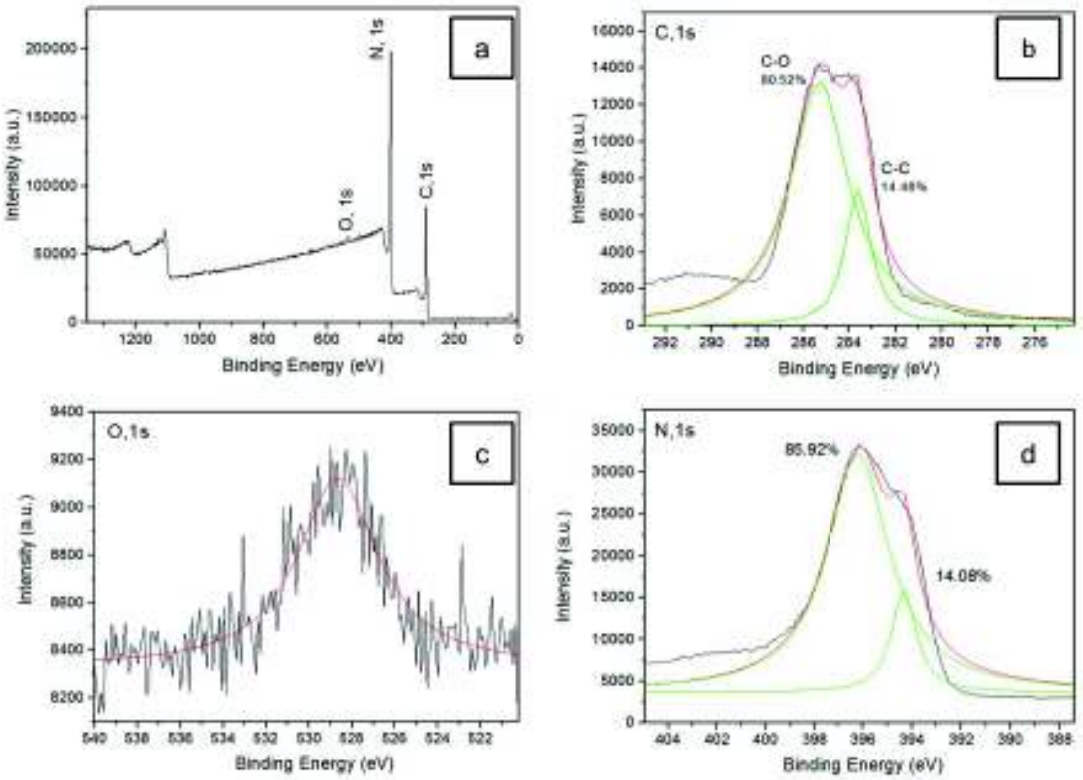

Figura 3.3. Espectros de la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X de nitruro de carbono puro sintetizado a partir de urea (GCN), (a) espectro XPS de la muestra de GCN, (b) espectro XPS del análisis de carbono en la muestra de GCN, (c) espectro XPS del análisis de oxígeno en la muestra de GCN y (d) espectro XPS del análisis de nitrógeno en muestra de GCN

En la Tabla 3.2 se muestra la composición química elemental de las muestras de nitruro de carbono, la composición química viene dada por el porcentaje atómico, at. % por su abreviatura en inglés.

Tabla 3.2. Resultados de los análisis cuantitativos de XPS de los elementos encontrados sobre la superficie del nitruro de carbono puro y dopado con metales de hierro, cobre y manganeso

Nitruro de Carbono	Carbono (at. %)	Nitrógeno (at. %)	Oxígeno (at. %)	Hierro (at. %)	Cobre (at. %)	Manganeso (at. %)
GCN Puro	41,22	57,42	1,35	--	--	--
GCNFe	37,03	54,67	6,91	0,39	--	--
GCNCu	36,04	53,83	9,74	--	0,38	--
GCNMn	37,03	54,67	7,01	--	--	0,29

Se aprecia que las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales presentaron en su composición elemental, mayor cantidad de átomos de carbono y de nitrógeno, porque estos elementos son la estructura química del nitruro de carbono (Jinghai et al., 2011, p. 14 399). Para los nitruros de carbono dopados con algún metal evidenciaron la presencia del metal respectivo, lo que indica la presencia del óxido metálico arraigado en el nitruro de carbono (Kishore et al., 2014, p. 143).

También se comprobó la presencia de cantidades importantes de oxígeno, debido al dióxido de carbono liberado en la pirólisis puesto que el CO_2 es un compuesto omnipresente en cualquier proceso de pirólisis (Castells y Velo, 2012, p. 487).

3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura 3.4 se puede observar el difractograma de cada uno de los nitruros de carbono, en el que se muestra la posición e intensidad de los picos característicos de cada catalizador.

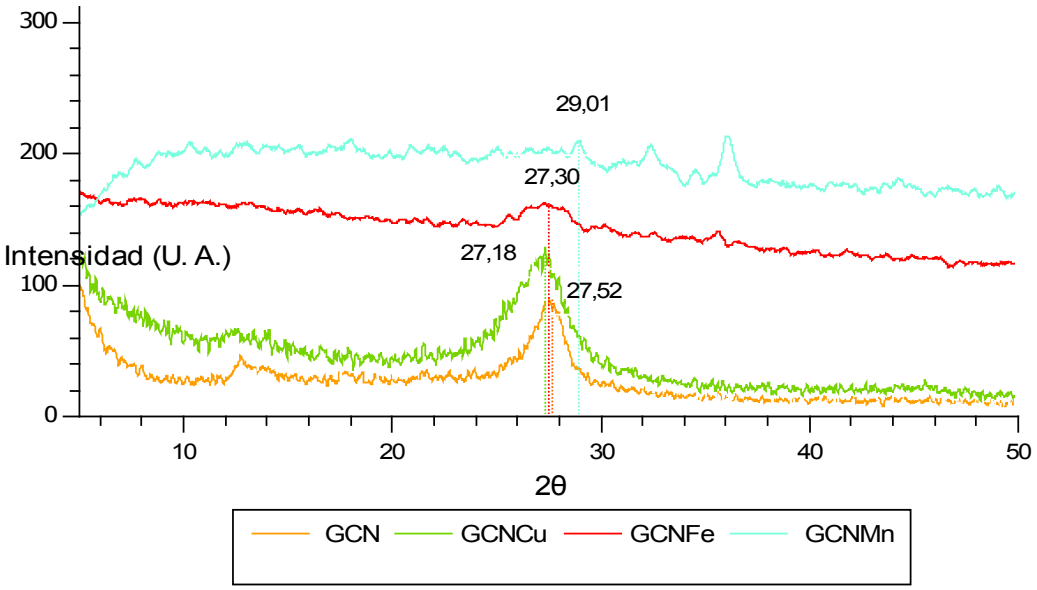

Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales de hierro, cobre y manganeso

Los nitruros de carbono puro, dopado con cobre y dopado con hierro muestran un pico en la posición 2θ = 27,52°, 2θ = 27,18° y 2θ = 27,30° respectivamente, mientras que el nitruro de carbono dopado con manganeso presentó un pico en la posición 2θ = 29,01°. Al mostrar el nitruro de carbono dopado con manganeso un pico en una posición diferente en el difractograma de rayos X señala que no sustentó la estructura de apilamiento grafitico o por lo menos no en gran medida.

La intensidad del pico está relacionada con la naturaleza de los átomos y la posición que estos ocupan en la red cristalina, cuanto más definido e intenso es, mayor grado de cristalinidad posee la muestra. Las muestras de GCN dopado con metales presentaron un ensanchamiento y también un debilitamiento en el pico, respecto al GCN puro, por lo que este último es un sistema más cristalino. Los GCN dopados presentaron ese comportamiento debido a la presencia de nanopartículas oxido metálicas (NP's) en la estructura de nitruro de carbono, las NP's ocasionan mayores defectos en la superficie del semiconductor pero mejoran su capacidad fotocatalítica (Albella, 1993, p. 550).

La Tabla 3.3 es complementaria a la Figura 3.4 y en ella se muestran los resultados de la distancia interplanar de cada nitruro de carbono; este dato se obtuvo con el valor del ángulo 2θ presentado en el difractograma e introduciéndolo en la ecuación de la ley de Bragg (Albella, 1993, p. 549).

Tabla 3.3. Distancia interplanar, ángulo 2θ de la difracción de rayos X, λ=0,1534 nm, de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales

Nitruro de Carbono	Ángulo 2θ	Distancia Interplanar (nm)
GCN	27,52	0,322
GCNCu	27,18	0,326
GCNFe	27,30	0,325
GCNMn	29,01	0,306

En la Tabla 3.3 se pueden observar los resultados obtenidos de la distancia interplanar de cada uno de los nitruros de carbono, a la longitud de onda λ = 0,1520 nm. Los valores de distancia interplanar para los catalizadores

concordaron con resultados presentados por Jinghai et al. (2011), donde se muestra que el nitruro de carbono sintetizado a partir de urea, presentó un ángulo 2θ = 27,5, distancia interplanar de 0,326 nm a una longitud de onda λ = 0,1520 (Jinghai et al., 2011, p. 14 399).

Los valores de los ángulos 2θ y las distancias interplanares, mostrados en la Tabla 3.3, corresponden a los índices de Miller (002), característicos del apilamiento interplanar de las estructuras de nitruro de carbono grafíticas y dopadas (Jie et al., 2014, p. 224).

La distancia interplanar obtenida para GCN puro fue 0,322 nm, para GCNCu 0,326 nm, para GCNFe 0,325 nm y para GCNMn 0,306 nm; estos valores son la distancia de apilamiento entre planos de los sistemas aromáticos conjugados en una estructura de capas bidimensional (Jinghai et al., 2011, p. 14 399).

3.2.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de las nano láminas de nitruro de carbono se investigaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), como se muestra en la Figura 3.5.

En la Figura 3.5 (d) se lograron apreciar partículas de 52,21 nm, por lo que es posible que las muestras de nitruro de carbono dopadas con metales poseen en su estructura nanopartículas óxido metálicas (Qiuyan, 2014, p. 138). Las cuatro muestras presentaron una morfología de nanoláminas 2D sueltas e irregulares, a manera de hojas apiladas una sobre otra. Esta morfología del nitruro de carbono grafitico fue similar a la determinada por Posada et al. (2014) la cual se muestra en la Figura 3.6 (Posada et al., 2014, p. 240).

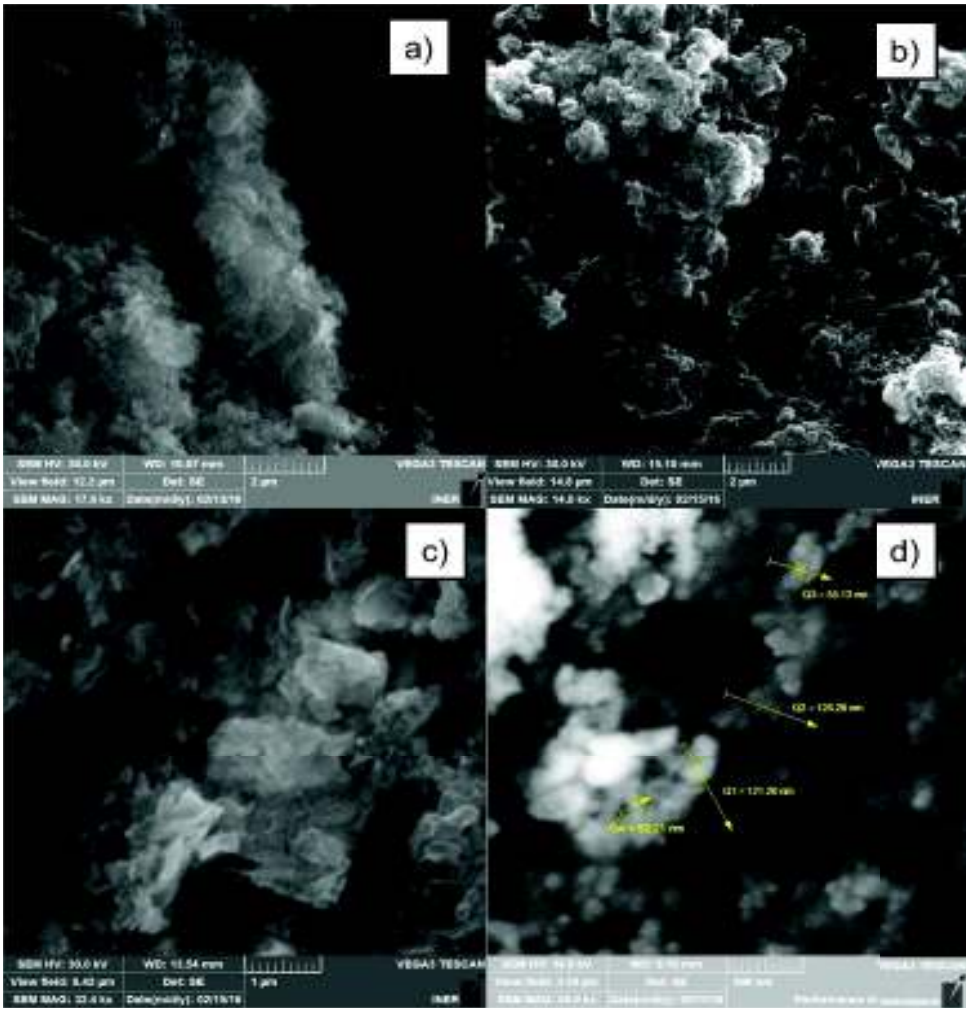

Figura 3.5. Imágenes SEM de las nanolaminas de las muestras de nitruro de carbono (GCN), a) GCN puro a 15 000 aumentos, b) GCNFe a 14 000 aumentos, c) GCNCu a 32 000 aumentos y d) GCNMn a 65 000 aumentos

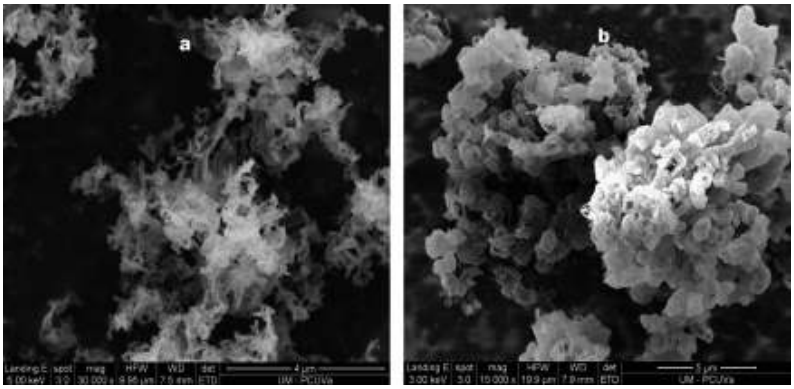

Figura 3.6. Imágenes SEM: (a) nitruro de carbono sintetizado a 550 °C y (b) nitruro de carbono sintetizado a 700 °C.
(Posada et al., 2014, p. 240)

3.2.5 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Los espectros de absorbancia para el nitruro de carbono puro, el nitruro de carbono dopado con hierro, el nitruro de carbono dopado con manganeso y el nitruro de carbono dopado con cobre se encuentran representados en la Figura 3.7. En el presente análisis se confirmó que cada espectro mostró las características típicas de un semiconductor, como lo señalan Jinghai et al. (2011), (Jinghai et al., 2011, p. 14 400).

Como se muestra en la Figura 3.7, el nitruro de carbono puro absorbió energía desde una longitud de onda de 389 nm hasta 427,58 nm, mientras que el nitruro de carbono dopado con hierro y el dopado con manganeso presentaron una absorción de energía desde la longitud de onda λ = 388 nm hasta λ = 430,55 nm para ambos catalizadores. El nitruro de carbono dopado con cobre presentó la absorción de energía desde una longitud de onda de 387 nm hasta 431,08 nm. Por lo que, los nitruro de carbono puro y dopado con metales absorben radiación electromagnética en la región de la luz visible y pueden absorber energía de la radiación del UV cercano (Jinghai et al., 2011, p. 14 400).

A partir de los espectros obtenidos mediante la absorción de luz UV-Visible se pudo determinar el ancho de la banda prohibida (E_g) de los semiconductores. Estos valores fueron obtenidos mediante el uso del método de Kubelka-Munk y estos resultados se muestran en la Tabla 3.4 (Kishore et al., 2014, p. 143).

Tabla 3.4. Resultados de la absorción UV-Vis, Banda de energía prohibida "band gap" en función de la longitud de onda

Material	Longitud de onda, λ (nm)	"Band gap", E_g (eV)
GCN	427,58	2,90
GCNCu	430,55	2,88
GCNFe	430,55	2,88
GCNMn	435,08	2,85

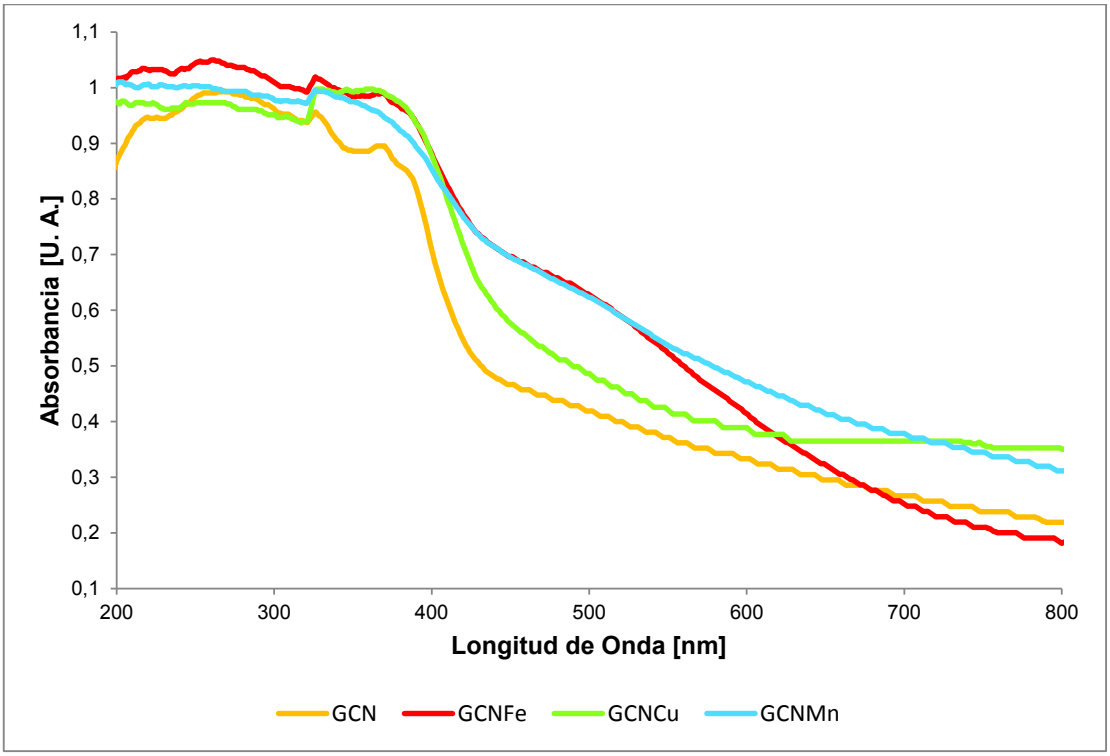

Figura 3.7. Espectro de absorción UV-Visible para las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales

Estos valores de ancho de banda prohibida de los nitruros de carbono sintetizados corresponden a los valores de la "band gap" propios de un semiconductor (Kishore et al., 2014, p. 139). Estos valores de "band gap" indican que estos semiconductores son potenciales oxidantes para compuestos orgánicos debido a su alto valor de la "band gap" (Rodríguez et al., 2005, p 136).

Cabe señalar que los nitruros de carbono dopados con metales presentaron una energía de "band gap" (E_g) menor a la del nitruro e carbono puro, este comportamiento pudo deberse a la formación de las nanopartículas óxido metálicas (NP's), las cuales provocaron una reducción en el E_g durante la síntesis de los nitruros de carbono dopados con metales (Kishore et al., 2014, p. 143).

El nitruro de carbono puro, al mostrar un E_g= 2,90 eV, mayor al correspondiente de las muestras de nitruro de carbono dopado con metales, tiene una mayor capacidad oxido-reductora en los portadores de carga (pares electrón-hueco) en la superficie del catalizador (Qiuyan et al., 2014, p. 139).

El valor de la banda prohibida E_g de aproximadamente 2,90 eV de nitruro de carbono significa que posee una estructura con planos grafíticos π-conjugados, formados por la hibridación sp^2 del carbono y el nitrógeno (Kishore et al., 2014, p. 139).

3.2.6 FOTOLUMINISCENCIA

En la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos en la investigación de Qiuyan et al. (2014), el espectro de emisión de fotoluminiscencia de la muestra de nitruro de carbono nanolaminado. En la Figura 3.9 se muestran los resultados de los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con cobre, que son similares a los presentados en la Figura 3.8.

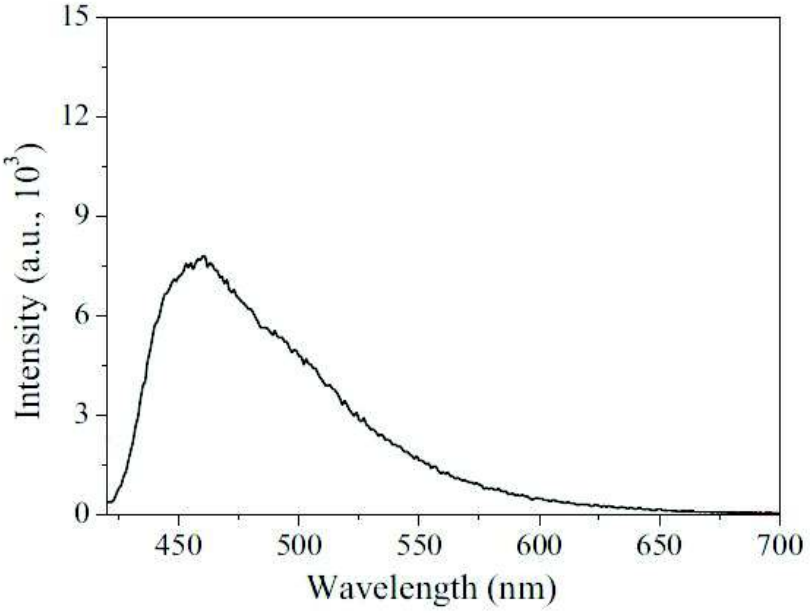

Figura 3.8. Espectro de fotoluminiscencia bajo la excitación de 400 nm a 25 °C, para nitruro de carbono nanolaminado
(Qiuyan et al., 2014, p. 139)

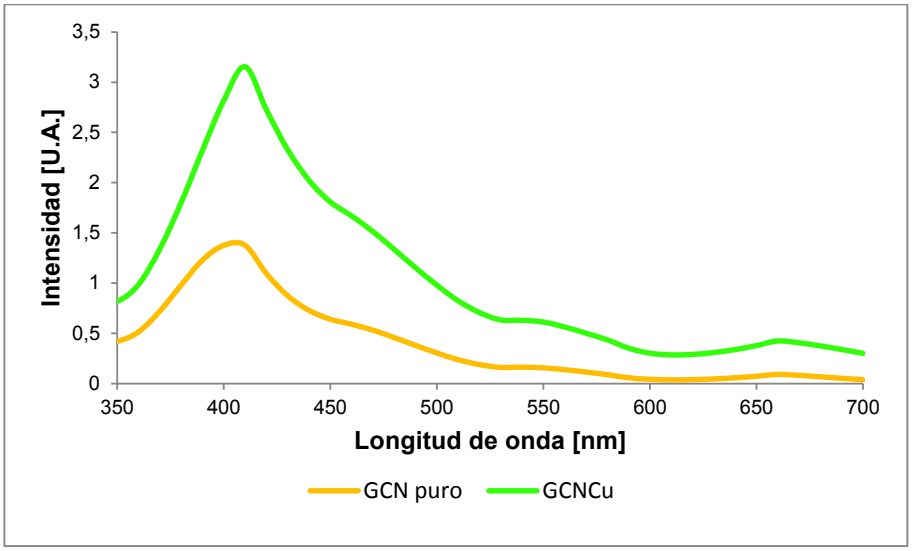

Figura 3.9. Espectros de emisión de Fotoluminiscencia de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con cobre.

Los espectros de emisión de las muestras de nitruro de carbono de la Figura 3.9 indican que el principal pico de emisión fue a la longitud de onda de 410 nm, lo que significa que esta longitud de onda es corresponde a la luz emitida por la molécula de GCN, donde los electrones que están en su estado excitado, pasan hacia a un estado de menor energía o estado que ocuparían en condiciones de equilibrio (Calderón, 2003, p. 359). La emisión fotoluminiscente se observó en el purpura-azul en un rango de longitud de onda de 400 – 550 nm.

La intensidad del pico de la muestra de nitruro de carbono dopado con cobre es mayor a la intensidad que el de la muestra de nitruro de carbono puro. Este comportamiento puede significar que la muestra de nitruro de carbono dopado con cobre presenta un mayor control de recombinación de los pares electrón-hueco, ya que aumenta los tiempos de vida de los portadores de carga y se incrementa la capacidad fotocatalítica del semiconductor (Qiuyan et al., 2014, p. 140; O'Connell, Bachilo, Huffman, Moore y Strano, 2002, p. 594).

3.2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

El mecanismo de síntesis para obtener nitruro de carbono a partir de urea ocurre en una serie de reacciones que manifiestan en la Figura 3.10, el termograma de la urea presentó varias transformaciones de fase que se describen a continuación.

La descomposición de la urea comienza antes de su punto de fusión a 132.5 °C, se muestra una pérdida de masa a partir de los 97 °C lo que posiblemente se deba a la evaporación de agua presente en la urea, la pérdida de peso continua por la evaporación y descomposición de la urea. La urea se descompone en ácido isociánico y en amoniaco a 160 °C, a partir de esta temperatura se forma el biuret hasta 190 °C que es la temperatura de descomposición del biuret. Desde de los 215 °C hasta los 270 se produce la formación de ácido cianúrico y amelida como producto de la descomposición del biuret. (Eichelbaum, Primerano y Castaldi, 2008, p. 1; World Health Organization, 2008, p. 3).

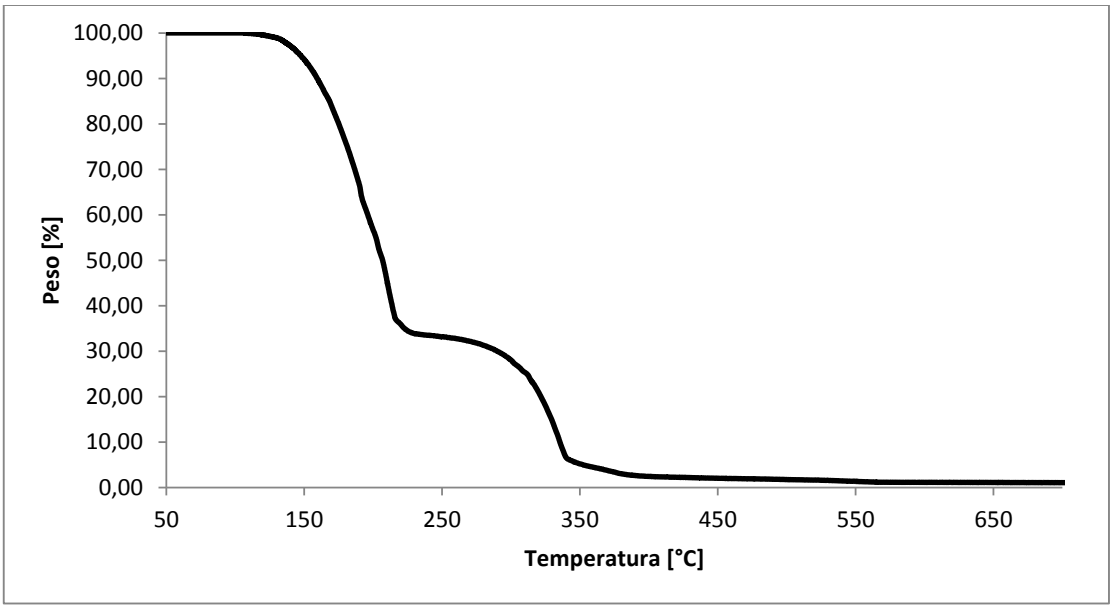

Figura 3.10. Termograma del análisis termogravimétrico de urea hasta 700 °C
(Velocidad de calentamiento 4 ºC/min)

A continuación se produce la transformación térmica del ácido cianúrico que se descompone en un rango de temperaturas de 320 °C a 360 °C. A partir de los 330

°C existe la formación de amelina y melanina las cuales se descomponen a partir de los 360 °C, a partir de los 380 °C podría conferir la formación de *melan*, *melen* y *melón* que son compuestos previos a la síntesis de nitruro de carbono (ILO-ICSC, 2006; Schaber, Colson, Higgins, Thielen, Anspach y Brauer, 2004, pp.132-133).

El análisis termogravimétrico para las muestras de nitruro de carbono se muestran en la Figura 3.11, se manifiesta que es un material resistente y no volátil hasta los 400 °C, a partir de esta temperatura presenta una gran pérdida de peso desarrollada por descomposición térmica del material hasta los 630 °C para los nitruros dopados con hierro y manganeso y hasta 655 °C para los nitruro de carbono puro y dopado con cobre. Es posible que exista una segunda etapa de descomposición térmica del material para los nitruro de carbono dopado con hierro y con manganeso a debido a que no hubo una perdida completa de peso, hasta los 750 °C.

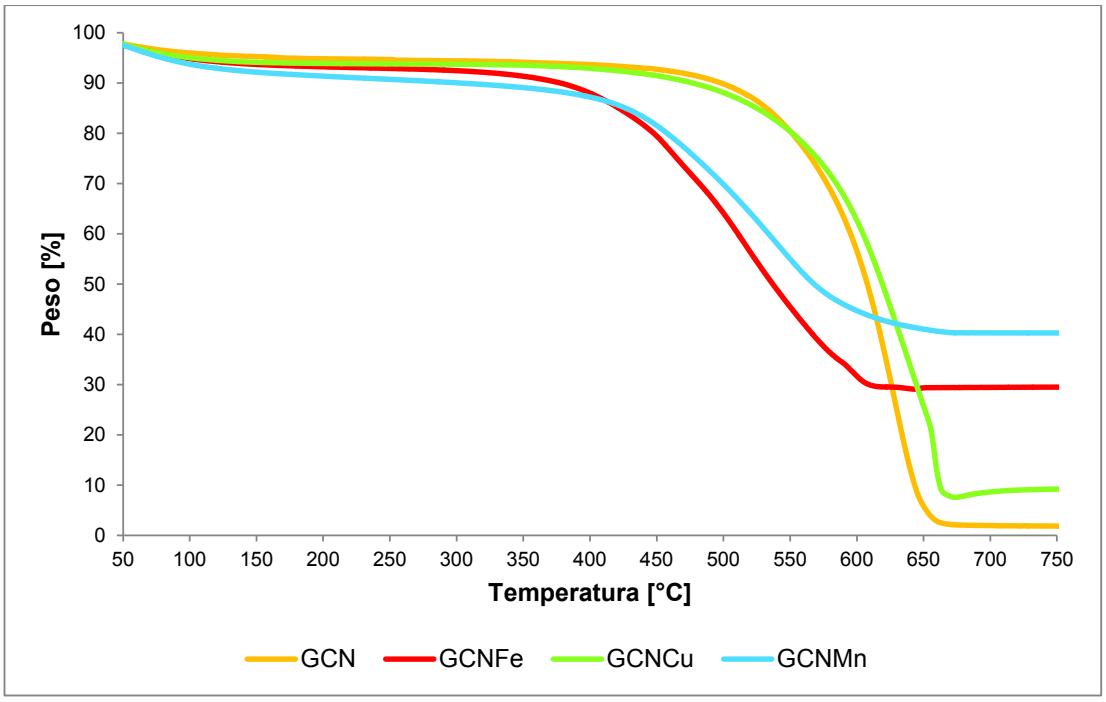

Figura 3.11. Termograma del análisis termogravimétrico de las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales
(Velocidad de calentamiento 10 ºC/min)

3.2.8 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los resultados de la caracterización de las muestras de nitruro de carbono mediante el análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido se muestran en los termogramas de la Figura 3.11.

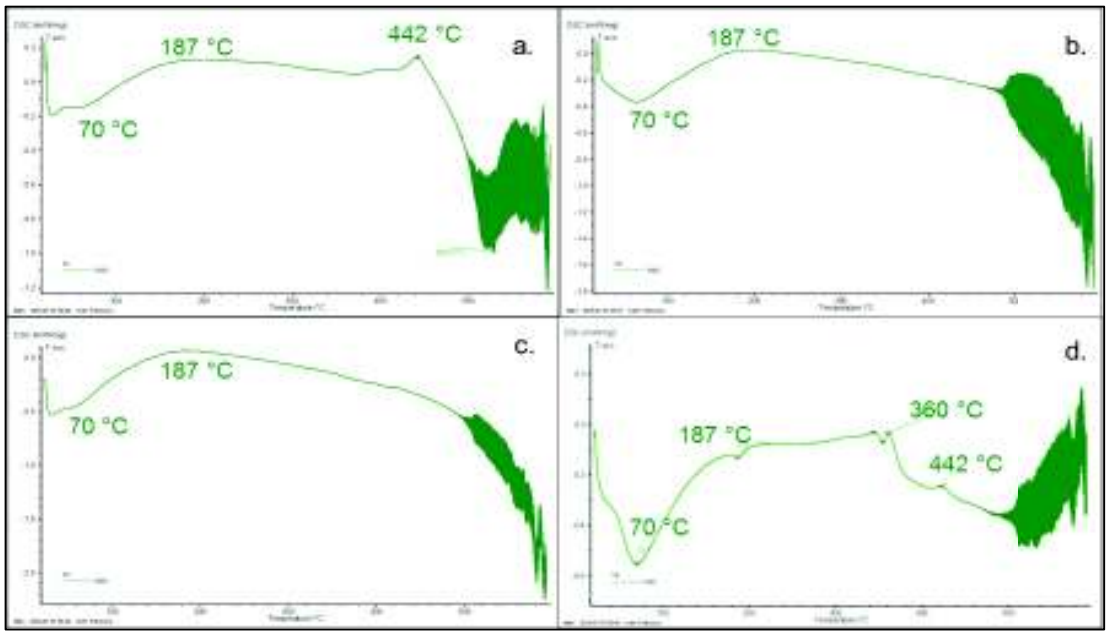

Figura 3.12. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido, (a) muestra de nitruro puro, (b) muestra de nitruro de carbono dopado con cobre, (c) muestra de nitruro de carbono dopado con Hierro y (d) muestra de nitruro de carbono dopado con manganeso (Velocidad de calentamiento 10 °C/min, temperatura máxima 600 °C)

Los termogramas de las muestras de nitruro de carbono mostraron un pico endotérmico inmediatamente iniciado el calentamiento hasta 187,1 °C, esto posiblemente se debe a un cambio de agregación del material producido a esa temperatura, lo que indica la ebullición y evaporización de las moléculas de agua presentes en la muestra hidratada y otros volátiles como el amoniaco (Eichelbaum, Primerano y Castaldi, 2008, p. 1).

La muestra (d) muestra un pequeño pico endotérmico desde la temperatura de 343,6 °C hasta 360 °C, este pico probablemente señale una sublimación y condensación térmica que se realiza de manera simultánea.

Las muestras (a), (b), (c) y (d) presentan un descenso endotérmico seguido por una interferencia o ruido a partir de los 442 °C a los 500 °C, esto probablemente corresponda a la desamoniación y descomposición térmica del material.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIPO DE CATALIZADOR DE NITRURO DE CARBONO GRAFITICO (G-C_3N_4) PURO Y DOPADO CON METALES, EN EL RENDIMIENTO DE LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

3.3.1 DESARROLLO DEL MÉTODO PARA HPLC PARA LA DETERMINACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO, BELZALDEHÍDO Y ÁCIDO BENZOICO

Para determinar las mejores condiciones que permitan separar, cuantificar e identificar los productos de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, se determinó la longitud de onda a la cual se trabajaría en el equipo HPLC.

Para ello, se prepararon las soluciones de alcohol bencílico, ácido benzoico y benzaldehído a la concentración conocida de 5 µg/mL y se realizó el barrido espectrofotométrico para cada una de las soluciones. Los resultados de este proceso se muestran en la Figura 3.13 y cabe señalar que se escogió la concentración de 5 µg/mL porque a esa concentración se pudieron obtener los datos de absorbancia del ácido benzoico, pues al trabajar a una concentración mayor a la de 5 µg/mL, los valores de absorbancia estuvieron fuera de los límites de detección del equipo espectrofotómetro de UV-Visible por lo que fue necesario utilizar una concentración menor.

El análisis del barrido espectrofotométrico permitió conocer que la longitud de onda de máxima absorbancia para el ácido benzoico fue de 225 nm, mientras que

el alcohol bencílico y el benzaldehído no presentaron picos de máxima absorbancia en el rango de longitudes de onda probados.

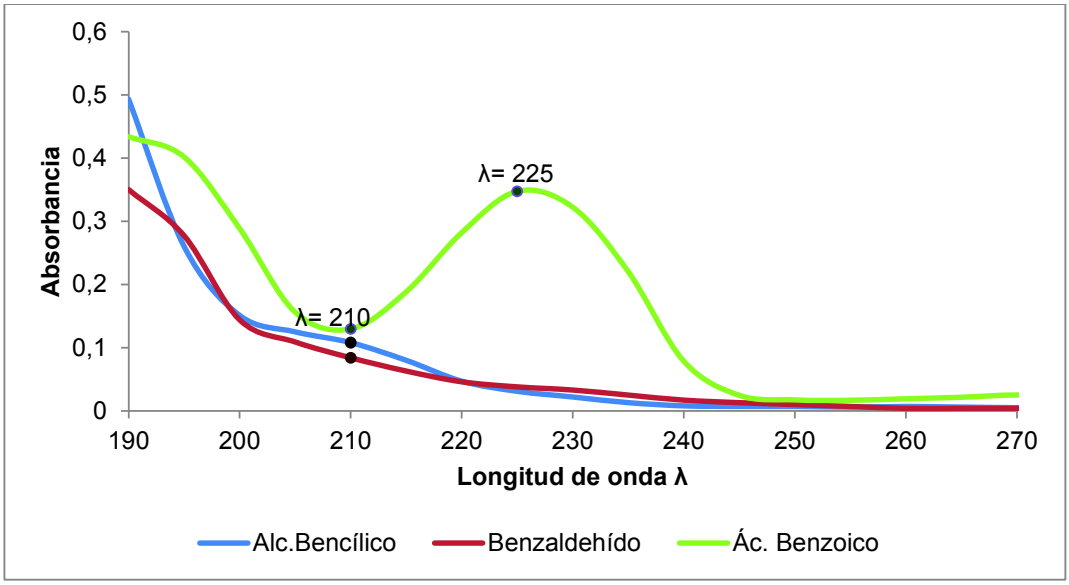

Figura 3.13. Barrido en el espectrofotómetro UV-Visible de soluciones de 5 µg/mL de alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico

Mediante el análisis de los espectros de absorbancia se estableció que la longitud de onda de trabajo para la detección en el equipo HPLC fuera de 210 nm, porque a esta longitud de onda existió la menor diferencia entre las absorbancias de los tres compuestos.

Una vez establecida la longitud de onda para el análisis del alcohol bencílico, del benzaldehído y del ácido benzoico en el equipo HPLC, se realizaron pruebas preliminares para determinar la relación volumétrica entre acetonitrilo y la solución buffer de la fase móvil, del equipo HPLC. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados de los gradientes de volumen ensayados.

Se probaron cinco proporciones diferentes de la mezcla entre el acetonitrilo HPLC y la solución buffer 5 mM de KH_2PO_4, la proporción elegida fue de 50:50 debido a que a se obtuvo una buena separación y definición de los picos de los productos de reacción de la oxidación de alcohol bencílico, con un tiempo de retención de 4 min.

Tabla 3.5. Variación del gradiente de volumen entre el Acetonitrilo HPLC y la solución buffer 5 mM KH_2PO_4 (50:50) de la fase móvil del equipo HPLC a 210 nm a 25 °C

Acetonitrilo HPLC [%]	Agua HPLC 5 mM KH_2PO_4 [%]	Resultado
40	60	Picos solapados, mala separación
45	55	Mejor separación de picos, baja resolución
50	50	Buena separación de picos, mayor resolución.
55	45	Mayor separación de picos, mayor tiempo de retención
60	40	Buena resolución, Alto tiempo de retención

Se muestran en la Tabla 3.6 las mejores condiciones de trabajo en el equipo HPLC para el análisis cuantitativo de la reacción de oxidación del alcohol bencílico. Mediante la determinación de las mejores condiciones de trabajo para el equipo HPLC, mostradas en la Tabla 3.6, se pudo obtener la información cuantitativa de los tres compuestos de análisis de la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

Tabla 3.6. Condiciones de operación para el análisis de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en el equipo HPLC

Parámetro	Valor
Flujo de la fase móvil [mL/min]	1,2
Gradiente de las faces móviles [%]	50:50
Volumen de inyección [µL]	20
Columna de separación, fase estacionaria	Thermo Scientific C18, $150 \times 4{,}6$ mm, $d_p = 5\mu$
Tiempo de análisis [min]	5
Temperatura del horno en la columna [°C]	25
Longitud de onda del detector [nm]	210

En la Figura 3.14 se muestra el cromatograma de los tres compuestos de análisis, acido benzoico, alcohol bencílico y benzaldehído, a las condiciones de operación para el análisis de la reacción de oxidación en el equipo HPLC.

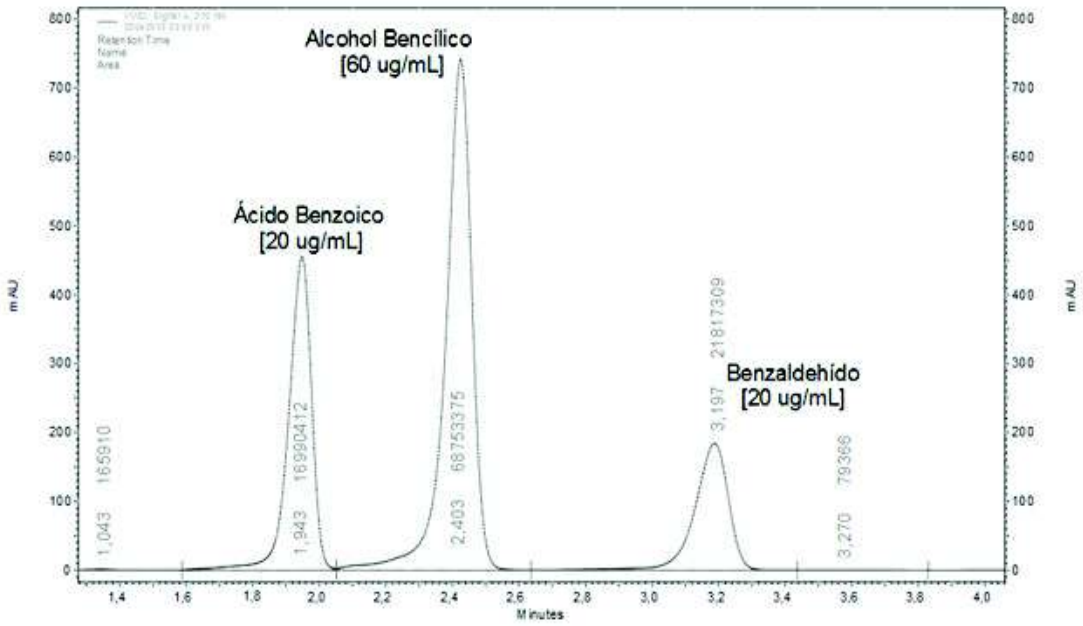

Figura 3.14. Cromatograma de análisis por el equipo HPLC de la mezcla de soluciones estándar de ácido benzoico, alcohol bencílico y benzaldehído
(Acetonitrilo: 5 mM KH_2PO_4, 50:50; λ = 210 nm; T = 25 °C)

3.3.2 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Una vez establecidas las mejores condiciones de trabajo para la operación del equipo HPLC para el análisis cuantitativo de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, se elaboraron las curvas de calibración de cada compuesto a analizar tal como se describe en la sección 2.3.1.5. Los datos para elaborar la curva de calibración del alcohol bencílico de la Figura 3.15 se encuentran en la Tabla AII.1 del Anexo II.

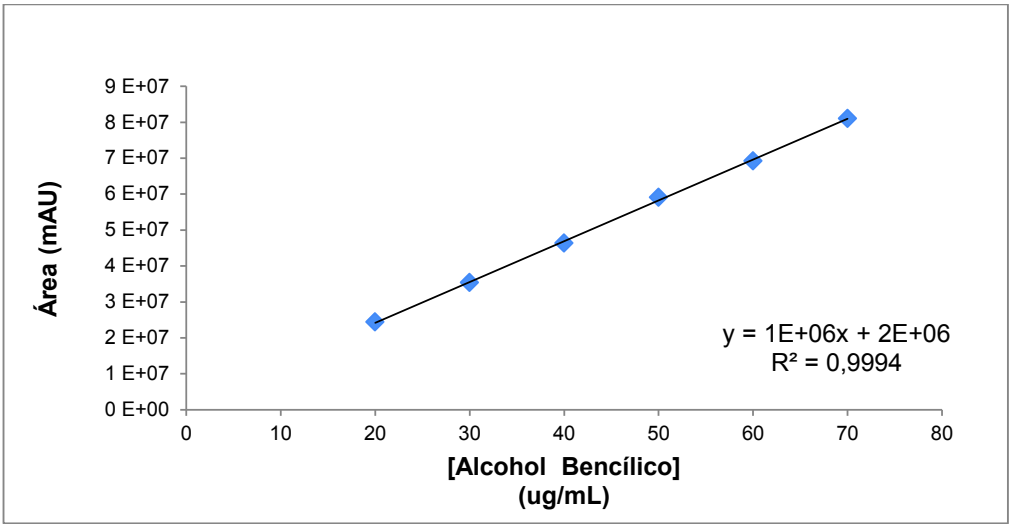

Figura 3.15. Curva de calibración de la solución estándar de alcohol bencílico
(λ=210 nm y ACN HPLC: 5 mM KH_2PO_4 (50:50)

Los datos para elaborar la curva de calibración para la solución estándar del benzaldehído se encuentran en la Tabla AII.2 del Anexo II y están graficados en la Figura 3.16.

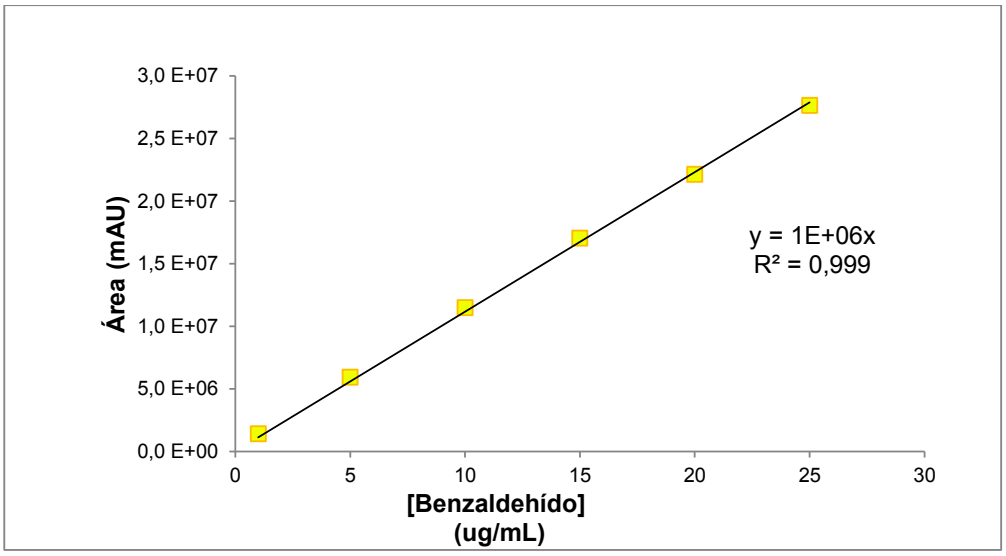

Figura 3.16. Curva de calibración de la solución estándar benzaldehído
(λ=210 nm y ACN HPLC: 5 mM KH_2PO_4 (50:50))

Los datos para elaborar la curva de calibración para la solución estándar del ácido benzoico se encuentran en la Tabla AII.3 del anexo II, y están graficados en la Figura 3.17.

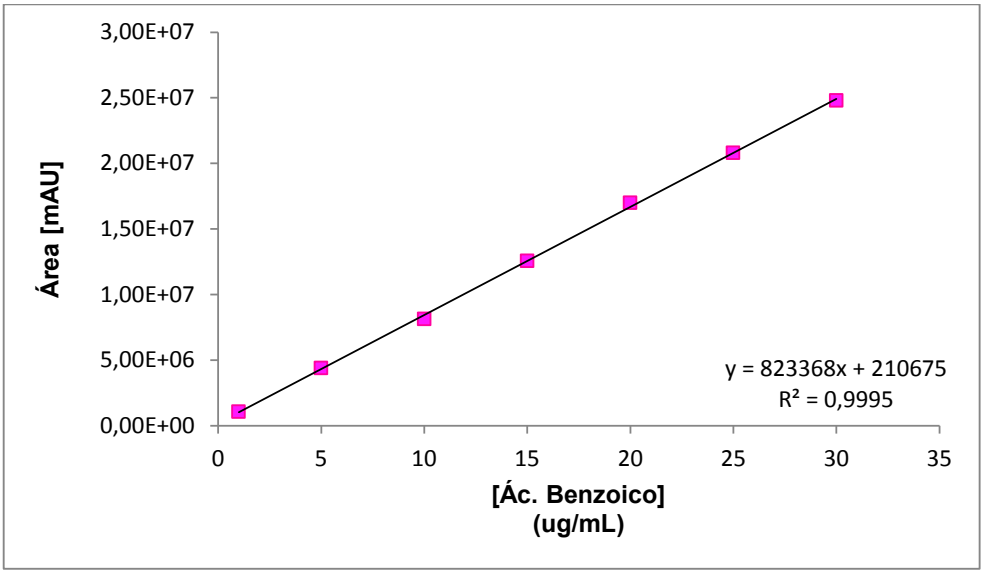

Figura 3.17. Curva de calibración de la solución estándar ácido benzoico
(λ=210 nm y ACN HPLC: 5 mM KH_2PO_4 (50:50))

En la Tabla 3.7 se muestran los tiempos de retención para el alcohol bencílico, benzaldehído y acido benzoico.

Tabla 3.7. Tiempos de retención de las soluciones estándares de alcohol bencílico, benzaldehído y acido benzoico para el equipo HPLC

Compuesto	Tiempo de retención [min]	Error [%]
Acido benzoico	2,060 ± 0,216	0,054
Alcohol bencílico	2,377 ± 0,284	0,071
Benzaldehído	3,183 ± 0,221	0,055

$\overline{X} \pm \sigma$ (n=12)

3.3.3 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCILICO

Una vez desarrollado el método de análisis de los productos de reacción de oxidación del alcohol bencílico para HPLC, se llevó a cabo el proceso de reacción que esta descrito en la sección 2.3.2.2.

3.3.3.1 Tratamiento con peróxido de hidrógeno

En esta sección se presentan los resultados de la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído y a ácido benzoico, con el oxidante de peróxido de hidrógeno y con cada catalizador de nitruro de carbono.

Los análisis estadísticos mostraron que para la reacción de oxidación del alcohol bencílico, los valores del rendimiento respecto a la formación de benzaldehído y de ácido carboxílico, mostraron una diferencia estadísticamente significativa y tal como se indica en el Anexo III, cada catalizador se comportó de manera única en la reacción de oxidación fotocatalítica. En la Tabla 3.8 se muestra el promedio de los rendimientos de la oxidación fotocatalítica con el uso de los cuatro catalizadores.

Tabla 3.8. Rendimiento molar de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con peróxido de hidrógeno para cada uno de los nitruros de carbono por el tiempo de 2 h

	Rendimiento (%)	
Catalizador	**Benzaldehído**	**Ácido benzoico**
GCN	0,5509 ± 0,0362	2,4799 ± 0,1599
GCNFe	0,6181 ± 0,0329	4,0146 ± 0,3137
GCNCu	0,4633 ± 0,0495	1,6594 ± 0,2109
GCNMn	0,4260 ± 0,0162	0,6635 ± 0,0481

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

El catalizador que presentó los mejores rendimientos para la formación de benzaldehído y ácido benzoico fue el nitruro de carbono dopado con hierro de 0,6181 % y 4,0146 %, respectivamente. Los rendimientos más bajos fueron registrados por el nitruro de carbono dopado con manganeso. Cabe recalcar, que no se encontraron otras investigaciones sobre la oxidación fotocatalítica con peróxido de hidrógeno y catalizada con nitruro de carbono.

3.3.3.2 Tratamiento con oxígeno

Los resultados de esta sección son los correspondientes a la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído y a su vez la oxidación posterior hasta ácido benzoico. Para este proceso se utilizó oxígeno molecular como oxidante y se procedió a la evaluación del efecto del tipo catalizador en la reacción de oxidación.

De la misma manera, los análisis estadísticos mostraron que los valores del rendimiento de la reacción eran estadísticamente diferentes entre un catalizador y otro, tal como se muestra en el Anexo III.

En la Tabla 3.9 se muestra que el catalizador que presenta el mayor rendimiento en la formación de benzaldehído y ácido benzoico fue el nitruro de carbono dopado con hierro de 0,3826 % y 20,0010 % respectivamente, seguido por el nitruro de carbono puro, luego el nitruro de carbono dopado con cobre y por último el nitruro de carbono dopado con manganeso que presentó los rendimientos más bajos de la reacción.

Tabla 3.9. Rendimiento molar de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con el tratamiento de burbujeo de oxígeno (0,4 L/min) para cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h

	Rendimiento (%)	
Catalizador	**Benzaldehído**	**Ácido benzoico**
GCN	0,3331 ± 0,0383	17,1470 ± 0,7271
GCNFe	0,3826 ± 0,0246	20,0010 ± 0,6499
GCNCu	0,2566 ± 0,0155	8,7174 ± 0,7859
GCNMn	0,2380 ± 0,0198	6,5455 ± 0,4713

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Estos resultados de rendimiento están relacionados con los obtenidos en otras investigaciones de oxidación fotocatalítica de alcohol bencílico con nitruro de carbono puro como catalizador y con burbujeo de oxígeno (Qiuyan et al., 2014, p. 140).

Al comparar la Tabla 3.8 con la Tabla 3.9 se puede establecer que el tratamiento con oxígeno y con el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro presentó el mayor rendimiento en la oxidación del alcohol bencílico.

3.4 EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO CON CADA TIPO DE CATALIZADOR DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO ($G\text{-}C_3N_4$)

La cinética de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de peróxido de hidrógeno y con cada catalizador se muestra en la Figura 3.18. Estos resultados se ajustaron a un sistema de pseudo primer orden, como se muestra en las Figuras AIV.1, AIV.2, AIV.3 y AIV.4 del Anexo IV.

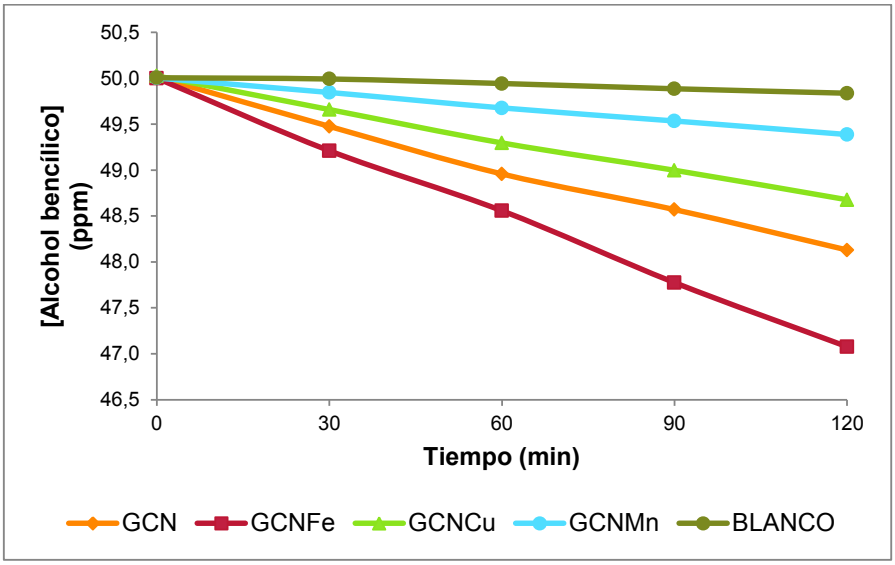

Figura 3.18. Variación de la concentración del alcohol bencílico con el tratamiento de peróxido de hidrógeno, luego de 120 min de tratamiento

En la Figura 3.18 se muestra comparativamente el efecto del catalizador en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, la concentración inicial de alcohol bencílico fue de 50 ppm a un pH

promedio de 6,40 y con una temperatura de reacción de 22 °C para todos los ensayos.

En primer lugar se puede apreciar que la reacción que no fue catalizada (blanco), prácticamente no presentó cambios en la concentración inicial del alcohol bencílico, porque se obtuvo una conversión de 0,34 % en el tiempo de 2 h de reacción. En cambio, en los experimentos que se utilizó nitruro de carbono, se consiguieron mayores valores de conversión, en el mismo tiempo de reacción. Por esta razón el nitruro de carbono actuó como catalizador en la reacción de oxidación del alcohol bencílico con tratamiento de peróxido de hidrógeno, aumentando la velocidad de la reacción.

Además, se puede observar que la oxidación del alcohol bencílico con el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro presentó el mayor cambio en la concentración del reactivo al tiempo de 120 min. Las conversiones obtenidas para el GCNFe, GCN puro, GCNCu y GCNMn fueron: 5,845 %, 3,763 %, 2,694 % y 1,229 %, respectivamente.

Los análisis estadísticos que se presentan en la Figura 3.19 mostraron que para la reacción de oxidación del alcohol bencílico con peróxido de hidrógeno, los valores porcentaje de conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico presentaron una diferencia estadísticamente significativa con los cuatro catalizadores. Es decir hay evidencias estadísticas de que existe una diferencia en usar un catalizador u otro en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

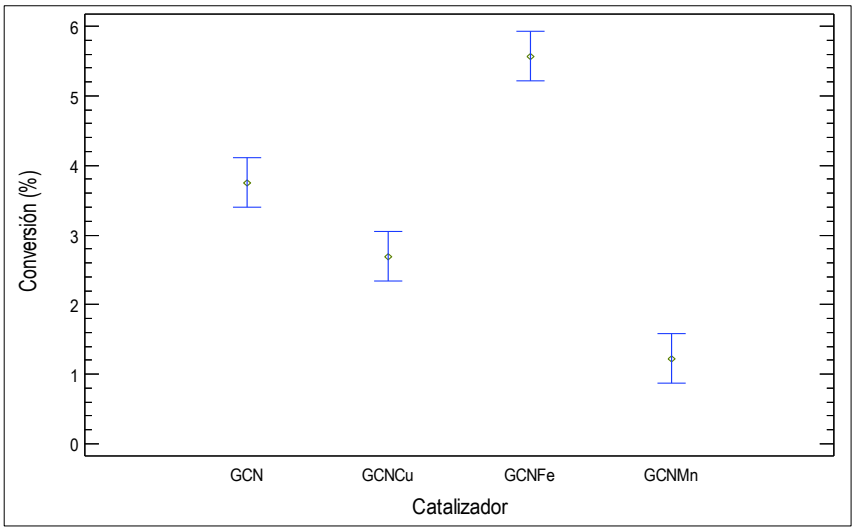

Figura 3.19. Gráfica del análisis estadístico de la conversión del alcohol bencílico con cada catalizador, con el tratamiento de peróxido de hidrógeno, en 2 h de reacción de oxidación del alcohol bencílico

La cinética de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de oxígeno y con cada catalizador se muestra en la Figura 3.20. Estos resultados se ajustaron a un sistema de pseudo primer orden, como se muestra en la Figuras AIV.5, AIV.6, AIV.7 y AIV.8 del Anexo IV.

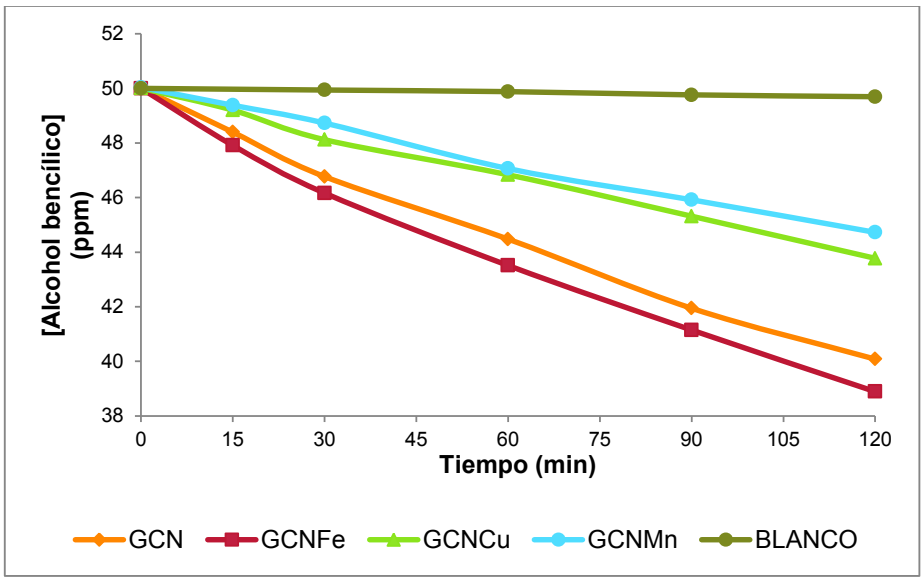

Figura 3. 20. Variación de la concentración del alcohol bencílico con el tratamiento con oxígeno, 120 min con cada catalizador, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico

En la Figura 3.20 se muestra comparativamente el efecto del catalizador en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en el tratamiento con oxígeno. La concentración inicial de alcohol bencílico fue de 50 ppm a un pH promedio de 6,40 y a una temperatura promedio de 22 °C.

El cambio de concentración del alcohol bencílico para la reacción que no fue catalizada (blanco), fue mínima porque el porcentaje de conversión alcanzado fue de 0,61 % en el tiempo de 2 h de reacción. Además, se puede observar que el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro, en el tratamiento con oxígeno, también presentó el mayor cambio en la concentración del alcohol bencílico, al tiempo de 120 min, que fue de 22,21 %. Los catalizadores de GCN puro, GCNCu y GCNMG presentaron porcentajes conversión del 19,84 %, 12,46 % y 10,61 %, respectivamente. Al comparar los porcentajes de conversión alcanzados con los nitruros de carbono y el “blanco”, se puede apreciar que el nitruro de carbono actúa como catalizador en la reacción de oxidación del alcohol bencílico en el tratamiento con oxígeno.

Los análisis estadísticos que se presentan en la Figura 3.21 mostraron que para la reacción de oxidación del alcohol bencílico con oxígeno como oxidante, los valores de la constante cinética de la reacción presentaron diferencias estadísticamente significativas, entre los catalizadores de GCNFe, GCN, y GCNCu, pero los catalizadores de GCNMn y GCNCu no mostraron evidencia estadística de que haya una diferencia entre ellos, esto significa que estos catalizadores mostraron valores homogéneos en la velocidad de la reacción, por lo que presentaron un comportamiento similar en la conversión del alcohol bencílico y además los valores más bajos de conversión.

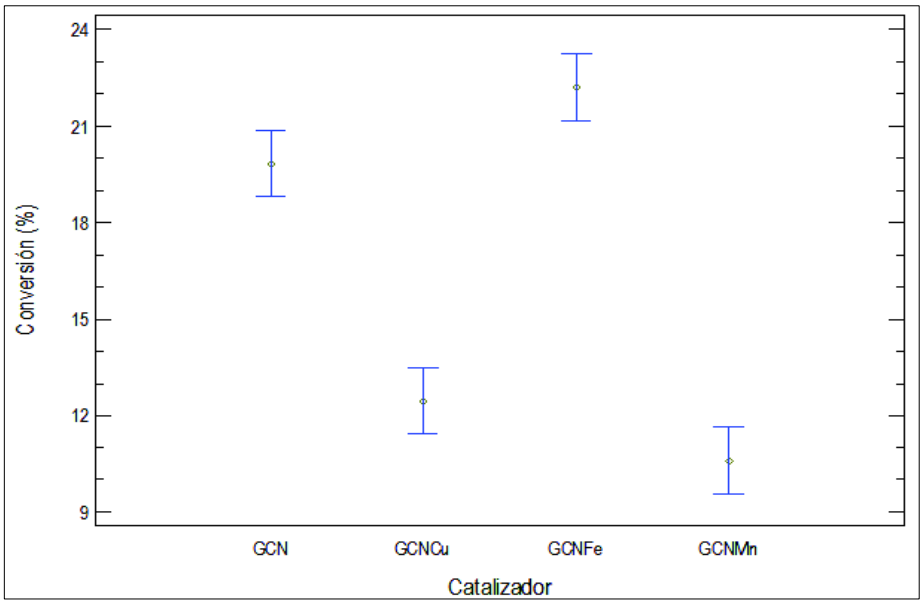

Figura 3.21. Gráfica del análisis estadístico de la conversión del alcohol bencílico con cada catalizador y en el tratamiento con oxígeno

Los valores promedio de la conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico para el tratamiento con peróxido de hidrógeno y el tratamiento con oxígeno se encuentran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Conversión de la reacción de oxidación de alcohol bencílico en los tratamientos con peróxido de hidrógeno y con oxígeno, para cada uno de los nitruro de carbono, por el tiempo de 2 h

	Conversión (%)	
Catalizador	**Peróxido de hidrogeno**	**Oxígeno**
GCN	3,763 ± 0,396	19,843 ± 1,118
GCNFe	5,845 ± 0,792	22,215 ± 0,597
GCNCu	2,694 ± 0,406	12,460 ± 0,924
GCNMn	1,229 ± 0,113	10,613 ± 1,514

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Los valores promedio de las constantes cinéticas de oxidación del alcohol bencílico, con cada catalizador, para el tratamiento con peróxido de hidrógeno y para el tratamiento con oxígeno se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Constate cinética k_1 de la reacción de oxidación del alcohol bencílico cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h

	Constate cinética k_1 (min^{-1})	
Catalizador	**Tratamiento Peróxido de hidrógeno**	**Tratamiento Oxígeno**
GCN	0,00033 ± 0,00006	0,00183 ± 0,00012
GCNFe	0,00050 ± 0,00010	0,00203 ± 0,00006
GCNCu	0,00023 ± 0,00006	0,00107 ± 0,00006
GCNMn	0,00010 ± 0,00001	0,00097 ± 0,00015

$\bar{X} \pm \sigma$ (n = 3)

Con base en los análisis estadísticos de las constantes cinéticas de la oxidación del alcohol bencílico que se encuentran en el Anexo III, se determinó que el nitruro de carbono dopado con hierro presentó la mayor constante cinética de oxidación tanto en el tratamiento con peróxido de hidrógeno como en el tratamiento con oxígeno. Entre estas dos constantes cinéticas, la mayor constante cinética de oxidación fue la obtenida con el tratamiento con oxígeno, que alcanzó un valor de 0,00203 min^{-1}.

3.4.1 FORMACIÓN DE BENZALDEHÍDO Y ÁCIDO BENZOICO EN EL TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En la Figura 3.22 se puede apreciar cómo se modifica la concentración del producto de la oxidación del alcohol bencílico, el benzaldehído respecto al tiempo. En todos los experimentos, este producto presentó una tendencia creciente en los primeros 60 min, luego de este tiempo los cambios en la concentración del benzaldehído disminuyeron.

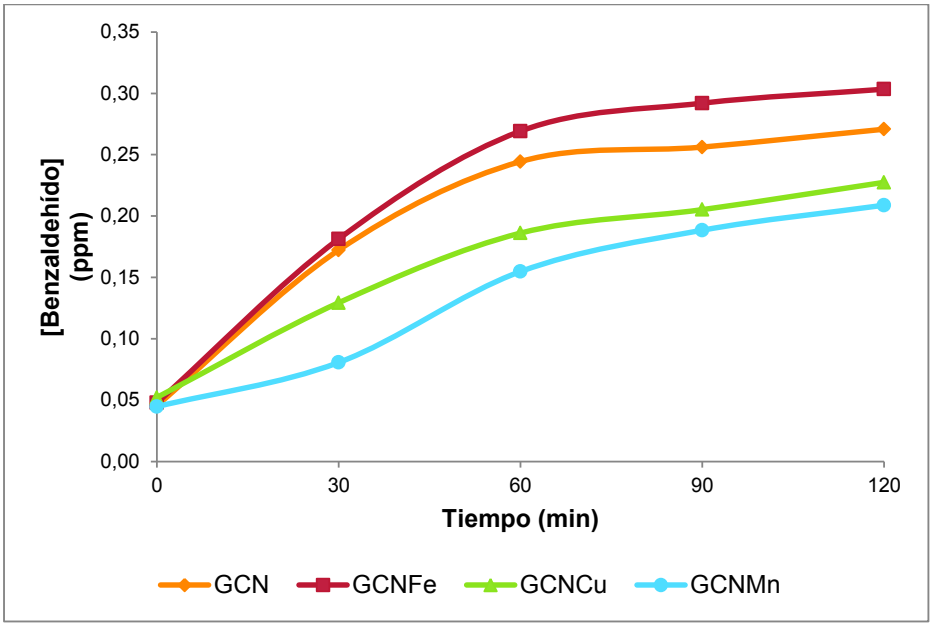

Figura 3.22. Variación de la concentración del benzaldehído con el tratamiento de peróxido de hidrógeno

Además se observa que el catalizador que permitió obtener la mayor conversión a benzaldehído fue el nitruro de carbono dopado con hierro, la concentración alcanzada fue de 0,303 ppm. Este resultado es concordante con los resultados de la Tabla 3.11, puesto que el GCNFe presentó la mayor constante cinética en el tratamiento con peróxido de hidrógeno y, por lo tanto, la mayor conversión.

Se alcanzó una concentración del benzaldehído de 0,271 ppm, con el nitruro de carbono puro, menor a la alcanzada con el catalizador dopado con hierro. Al emplear los catalizadores de nitruro de carbono dopado con cobre y nitruro de carbono dopado con manganeso se obtuvieron concentraciones de benzaldehído de 0,227 y 0,209 ppm, respectivamente.

En la Figura 3.23 se puede apreciar cómo se modifica la concentración del producto de la oxidación del benzaldehído en ácido benzoico respecto al tiempo, este producto presentó una tendencia creciente en todo el intervalo de tiempo del análisis, con los cuatro catalizadores.

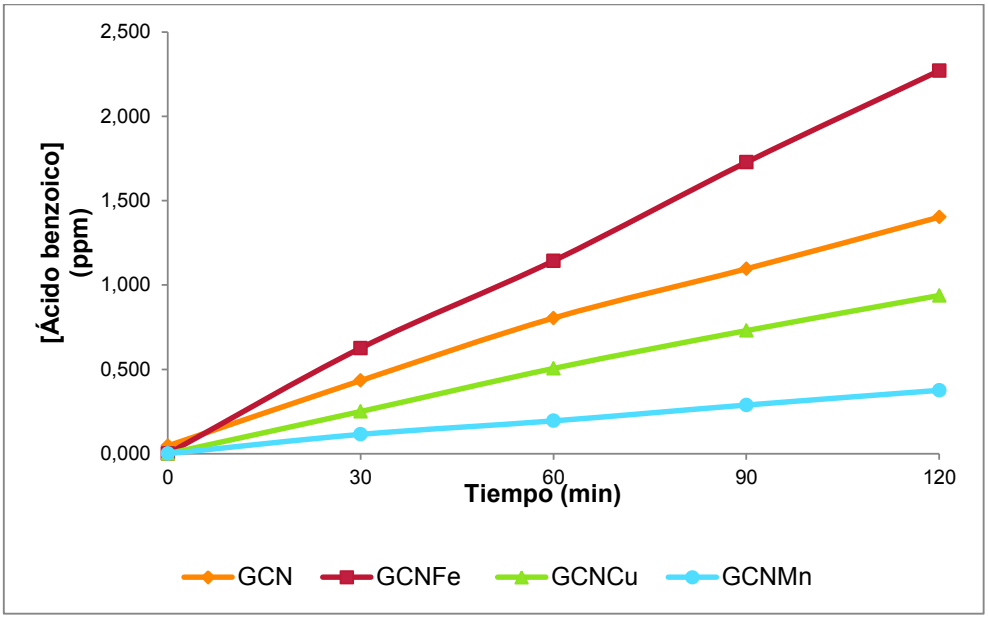

Figura 3.23. Variación de la concentración del ácido benzoico con el tratamiento de peróxido de hidrógeno con cada catalizador por 120 min

En la Figura 3.23 se observa que el catalizador que permitió alcanzar la mayor conversión a ácido benzoico fue el nitruro de carbono dopado con hierro, la concentración del ácido benzoico aumentó de cero a un valor de 2,27 ppm.

La producción de ácido benzoico alcanzada con nitruro de carbono puro tuvo un valor medio de 1,40 ppm, seguido de la producción de 0,94 ppm de ácido benzoico con el nitruro de carbono dopado con cobre y por último la menor conversión a ácido benzoico se consiguió con el nitruro de carbono dopado con manganeso, con un valor de 0,38 ppm.

3.4.2 FORMACIÓN DE BENZALDEHÍDO Y ÁCIDO BENZOICO EN EL TRATAMIENTO CON OXÍGENO

Después de la disminución en la concentración del alcohol bencílico, el benzaldehído también entra en un proceso de oxidación donde empiezan a formarse otros productos de oxidación entre los cuales se encuentra el ácido benzoico.

En la Figura 3.24 se muestra cómo se modifica la concentración del benzaldehído respecto al tiempo.

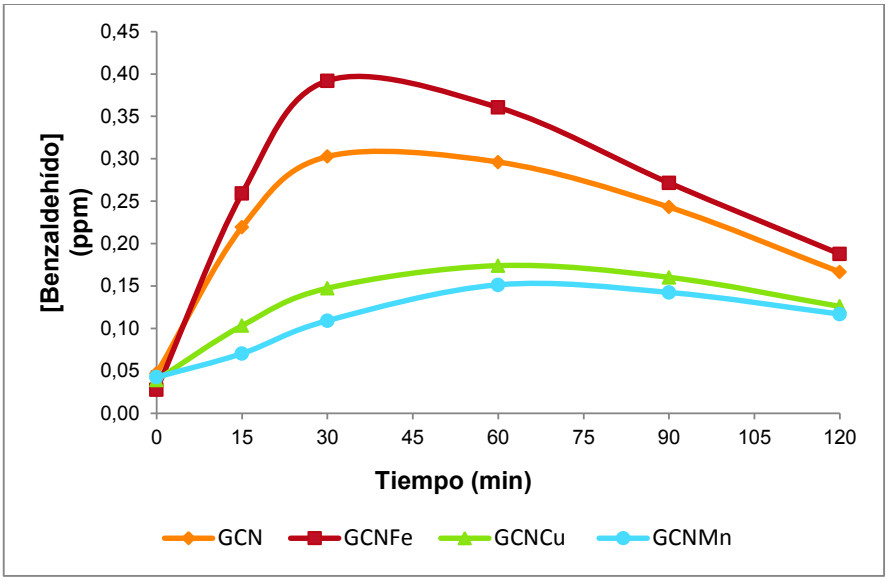

Figura 3.24. Variación de la concentración del benzaldehído en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, con el tratamiento de oxígeno, con cada catalizador por 120 min

Se observa que existen dos etapas en la reacción, por un lado se aprecia que inicialmente la cantidad de benzaldehído aumenta hasta un máximo en el tiempo de reacción de 30 min, este proceso ocurre para los catalizadores de GCN y GCNFe y hasta los 60 min para los catalizadores de GCNCu y GCNMn. Posterior a estos tiempos, el producto empieza a degradarse, como se muestra en la disminución de la concentración de benzaldehído hasta las 2 h de reacción. Este consumo de las moles generadas de benzaldehído, posiblemente se deba a la oxidación del benzaldehído a ácido benzoico, este comportamiento indica que se trata de una reacción de oxidación en serie, como se muestra en la ecuación 3.1:

[3.1]

Los valores medios de la concentración de benzaldehído obtenidos fueron de: 0,188 ppm con el catalizador de GCNFe, 0,167 ppm con el catalizador de GCN puro, 0,126 ppm con el catalizador de GCNCu y 0,117 ppm para el catalizador de GCNMn.

Para el caso en el que se forme el ácido benzoico tras formarse el benzaldehído, la constante cinética de formación del ácido benzoico es mayor a la constante cinética de consumo del alcohol bencílico.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de las constantes cinéticas para la formación de ácido benzoico. Al comparar los valores de la constate cinética k_1 de la Tabla 3.11 con los valores de la constante cinética k_2 de la Tabla 3.12, se comprobó que los valores de k_2 son mucho mayores a los valores k_1 esto significa que la reacción de oxidación del alcohol bencílico se comporta como si no hubiere el producto intermediario (Izquierdo, 2004, p. 66).

Tabla 3.12. Constante cinética k_2 de la reacción de oxidación en serie del alcohol bencílico respecto a cada uno de los nitruro de carbono por el tiempo de 2 h

	Constate cinética k_2 (min^{-1})	
Catalizador	**Peróxido de hidrogeno**	**Oxígeno**
GCN	0,0014 ± 0,00051	0,01909 ± 0,00260
GCNFe	0,0033 ± 0,00085	0,01944 ± 0,00043
GCNCu	0,0009 ± 0,00046	0,01650 ± 0,00081
GCNMn	0,0003 ± 0,00002	0,01495 ± 0,00410

$X \pm \sigma$ (n = 3)

En la Tabla 3.12 se observa que el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro usado en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, presentó la mayor conversión a ácido benzoico, este análisis se complementa con lo mostrado en la Tabla 3.11 donde este catalizador presenta la mayor constante cinética, k_1, en la oxidación del alcohol bencílico en el tratamiento con oxígeno; y por lo tanto la mayor conversión. El nitruro de carbono puro resultó tener una constante cinética, k_2 similar a la presentada por el nitruro de carbono dopado con hierro, es por ello

que estos catalizadores evidenciaron comportamientos similares entre sí en la producción y consumo del benzaldehído.

En este proceso, el nitruro de carbono dopado con cobre y el nitruro de carbono dopado con manganeso mostraron un comportamiento similar entre ellos, las constantes cinéticas k_2 de estos catalizadores son cercanos y de menor magnitud a las presentadas por los catalizadores de GCN puro y GCNFe.

En la Figura 3.25 se puede apreciar cómo se modifica la concentración del ácido benzoico como posible producto de la oxidación del benzaldehído, respecto al tiempo. Este producto presenta una tendencia creciente en todo el intervalo de tiempo del análisis.

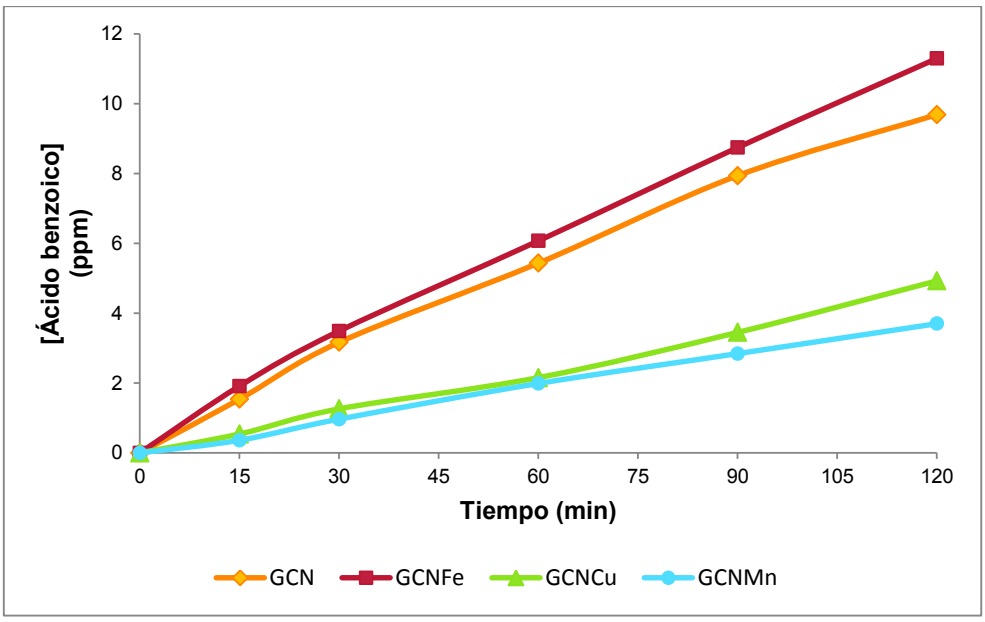

Figura 3. 25. Variación de la concentración del ácido benzoico con el tratamiento de oxígeno, con cada catalizador por 120 min

Se observa que el catalizador con mayor conversión a ácido benzoico fue también el nitruro de carbono dopado con hierro, la concentración de ácido benzoico aumentó desde 0 ppm a un valor medio de 11,29 ppm, en 2 h de reacción. Con el nitruro de carbono puro se aumentó la concentración del ácido benzoico desde 0 ppm a un valor medio de 9,68 ppm. De igual manera con el nitruro de carbono

dopado con cobre se obtuvo una concentración media de 4,92 ppm de ácido benzoico y el menor valor de la concentración obtenida de ácido benzoico fue con el catalizador de nitruro de carbono dopado con manganeso que alcanzó 3,67 ppm.

En la Figura 3.25 se aprecia que existe un comportamiento similar entre el nitruro de carbono puro con el nitruro de carbono dopado con hierro y de igual forma entre los nitruros de carbono dopados con cobre y dopados con manganeso. Esta similitud puede deberse a la que las constantes cinéticas de estos pares de nitruros presentaron valores cercanos entre sí.

3.5 VALORACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA CINÉTICA DE REACCIÓN CON EL NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO QUE HAYA PRESENTADO LOS MEJORES RESULTADOS EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Como se analizó en la sección 3.3, el nitruro de carbono dopado con hierro fue el catalizador que presentó los mejores resultados en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, en presencia de oxígeno.

En la Tabla 3.13 se muestran los valores de la conversión del alcohol bencílico de cuatro reacciones donde se utilizó el mismo catalizador para la reacción de oxidación.

Los resultados presentados en la Tabla 3.13 se analizaron estadísticamente y se encontró que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre la conversión alcanzada en cada una de las reacciones de reutilización del catalizador. La Figura 3.26 muestra gráficamente este resultado, que se presenta en detalle en el Anexo V, Tabla AV.1

Tabla 3.13. Porcentaje de conversión de la oxidación del alcohol bencílico con la reutilización del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro, con el tratamiento de oxígeno al tiempo de 2 h

Repeticiones	Conversión (%)
Reacción 1	22,213 ± 0,601
Reacción 2	22,329 ± 1,068
Reacción 3	21,796 ± 0,243
Reacción 4	19,170 ± 2,814

$\overline{X} \pm \sigma$ (n = 3).

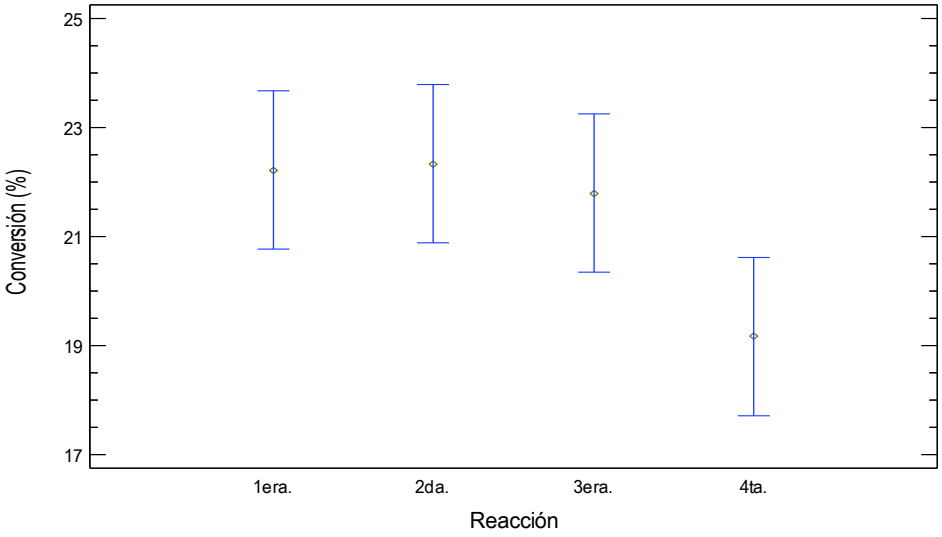

Figura 3.26. Gráfica de medias de la conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de Oxígeno y con el nitruro de carbono dopado con hierro reciclado

A partir de estos resultados se puede sostener que el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro es un catalizador reciclable, pues no perdió su capacidad fotocatalítica bajo las condiciones ensayadas.

Los resultados obtenidos en el equipo HPLC de la reacción de oxidación del alcohol bencílico para los análisis presentados, se muestran en el Anexo VI en las Tablas AVI.1 a la AVI.11.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. Los tiempos adecuados para la síntesis a partir de urea, a 600 °C, de nitruro de carbono puro, nitruro de carbono dopado con hierro, nitruro de carbono dopado con manganeso y nitruro de carbono dopado con cobre fueron de 40, 30, 30 y 10 min, respectivamente. Los rendimientos en masa para cada caso alcanzaron valores de 0,17, 1,70, 1,71 y 4,20 %.

2. El dopaje con metales al GCN no afectó ni modificó la estructura orgánica del GCN porque los espectros de infrarrojo de los nitruro de carbono modificados con metales fueron muy similares al del nitruro de carbono puro.

3. Las muestras de nitruro de carbono sintetizadas presentaron difractogramas propios del nitruro de carbono, con una distancia interplanar promedio de $\bar{d}$ = 0,319 nm. Las posiciones de los picos fueron: $2\theta_{GCN}$= 27,52; $2\theta_{GCNCu}$= 27,18; $2\theta_{GCNFe}$= 27,30 y $2\theta_{GCNMn}$= 29,01.

4. Mediante el análisis de la absorción de luz UV-Visible se concluyó que los catalizadores presentaron espectros con características ópticas típicos de un semiconductor. Las muestras de nitruro de carbono puro y dopado con metales son materiales que absorbieron energía electromagnética en la región de la luz visible, la máxima absorbancia para cada catalizador fue en la longitud de onda de λ_{GCN} = 427,58 nm, λ_{GCNFe} = 430,55 nm λ_{GCNCu} = 435,08 nm y λ_{GCNMn} = 430,55 nm. Se comprobó que estos nitruros de carbono son materiales semiconductores con “Band gaps” (E_g) de 2,90 eV para el GCN, 2,88 eV para el GCNFe y para el GCNMn y 2,85 eV para el GCNCu, lo que indica que estos catalizadores pueden emplearse para la degradación de compuestos orgánicos.

5. Se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre el uso de un catalizador y otro, tanto en el tratamiento con peróxido de hidrógeno y en el tratamiento con oxígeno el catalizador que presentó el mejor rendimiento en la oxidación del alcohol bencílico fue el nitruro de carbono dopado con hierro. Los mayores rendimientos de la reacción con el GCNFe se obtuvieron en el tratamiento con oxígeno y fueron de 0,618 % respecto al benzaldehído y de 4,0146 % respecto al ácido benzoico.

6. Se determinó que la cinética de oxidación del alcohol bencílico corresponde a un sistema de pseudo primer orden, es posible que esta reacción de oxidación se degrade en serie, de alcohol bencílico a benzaldehído y luego a ácido benzoico. La mayor constante cinética de reacción se registró con el catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro y con el tratamiento con oxígeno y fue de 0,00203 min^{-1}.

7. El catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro no presentó una diferencia estadísticamente significativa en la conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, hasta la cuarta reacción ensayada lo que significa que esta catalizador es reciclable por lo menos hasta una tercera repetición del proceso.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Estudiar el efecto de la temperatura en la cinética de la reacción de oxidación del alcohol bencílico catalizada por nitruro de carbono.

2. Probar otras técnicas de oxidación con el catalizador de nitruro de carbono como la aplicación de ozono en lugar de oxígeno.

3. Soportar el catalizador de nitruro de carbono y evaluar sus efectos en un sistema de flujo continuo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aboites, J., Domínguez, J. y Beltrán, T. (2004). *La triada innovadora. Investigación y desarrollo en catálisis.* (1ra ed.). México: Siglo XXI editores. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books/about/La_tr%C3%ADada_innovadora.html?id=qzX1kIINxgkC&redir_esc=y (Octubre, 2015).

2. Agencia Estatal de Meteorología, (2005). Radiación solar. España. Recuperado de:http://www.aemet.es/documentos/es/eltiempo/observacion/radiacion/Radiacion_Solar.pdf (Noviembre, 2015).

3. Agrios, A. y Pichat, P. (2005). State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO2. *Journal of Applied Electrochemistry, 35*(7), 657. doi: 10.1007/s10800-005-1627-6.

4. Albella, J., (1993). *Introducción a la Ciencia de los Materiales*. (1era. Ed). Madrid, España: CSIC. Recuperado de: https://editorial.csic.es/publicaciones/libros/1946/978-84-00-07343-5/introduccion-a-la-ciencia-de-materiales-tecnicas-d.html (Noviembre, 2015).

5. Atkins, P. y De Paula, J., (2008). Fisicoquímica. (8va. Ed.). China: Editorial Medica Panamericana.

6. Astruc, D. y Daniel M. (2003). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Molecular Nanosciences and Catalysis Group*, *104*, 293. doi: 10.1021/cr030698+.

7. Autino, J., Romaceli, G. y Ruiz, D., (2013). *Introducción a la Química Orgánica.* (1era. Ed). Buenos Aires, Argentina: Edulp. Recuperado de:

libros.unlp.edu.ar/index.php/unlp/catalog/download/99/81/263-1 (Enero, 2015).

8. Bennett, C. (2006). The Transient Method and Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.13*, 126. doi: 10.1080/00087647608069936.

9. Beydoun, D., Amal, R., Low, G., y McEvoy, S., (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research.* 1, 439-400. doi: 10.1023/A:1010044830871.

10. Boundless. (2015). Homogeneous Catalysis. Recuperado de: https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/chemical-kinetics-13/catalysis-102/homogeneous-catalysis-431-469/ (Diciembre, 2015).

11. Braun, M., Logrini, O. y Oliveros E. (2002). Photochemical Process for Water Treatment. *Chemical Reviews, 93*(2), 672. doi: 10.1021/cr00018a003.

12. Bruice, P. (2008). *Química orgánica* (5ta. Ed.). México, México: Pearson Education.

13. Calderón, H., (2003). Fabricación y Caracterización Óptica de Materiales Semiconductores para Aplicaciones en Optoelectrónica. *Revista de la Academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales. 27*(104), 359-363. Recuperado de http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_27/104/357-368.pdf (Noviembre, 2015).

14. Camps, P., (2009). *Química Farmacéutica*. (2da. Ed.). Barcelona, España: Ediciones de la Universidad de Barcelona. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books?id=3WgGnIfuUnYC&printsec=frontcover&dq=camps+quimica+farmaceutica&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiq

oHxP3KAhVB2R4KHZ33BuoQ6AEIITAB#v=onepage&q=camps%20quimica%20farmaceutica&f=false (Noviembre, 2015).

15. Candal, R., Bilmes, A. y Blesa, M. (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Semiconductores con Actividad Fotocatalítica.* (1era. Ed.). De La Plata, Argentina: Gráfica. Recuperado de: http://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf (Noviembre, 2015).

16. Carballo, L., (2002). *Introducción a la Catálisis heterogénea: Catálisis Heterogénea.* (1ed. ed.). Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books?isbn=9587012070 (Enero, 2016).

17. Castells, X. y Velo, E. (2012). *Tratamiento y valoración energética de residuos. La pirolisis.* (1era. Ed). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books?isbn=8499691315 (Abril, 2016).

18. Chen, X., Zheng, Z., Ke, X., Jaatinen, E., Xie, T., Wang, D., Guo, C., Zhaod J., y Zhu, H. (2010). Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem, 12*(3), 414, 416. doi: 10.1039/b921696k.

19. Conesa, J. (2010). *Reactores catalíticos heterogéneos*. Recuperado de http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/1/Tema1_catalizadores_rua.pdf (Abril, 2015).

20. Cordero, A. y Rodríguez, J. (2008). *Catalizadores para la protección del medio ambiente*. Recuperado de: http://dspace.unia.es/bitstream/handle/10334/2521/07cordero_rodriguez.pdf?sequence=1 (Enero, 2015).

21. Crockford, H. y Knight, S. (1991). *Fundamentos de Fisicoquímica.* (2da. Ed.). México, México: CECSA.

22. Dante, R., Ramos, P., Sánchez, F., Huertal, L., Bizarro, L., Navas, L., y Martin, J. (2013). Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride. *Journal of Solid State chemistry*. *201*, 155-156. doi: 10.1016/j.jssc.2013.02.016.

23. Eaqub, A., Motiar, R., Shaheen, M. y Sharifah, B., (2014). Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions. *Hudawi*. *2014*, 1. doi: 10.1155/2014/192038.

24. Eichelbaum, M., Primerano, Mc. y Castaldi M. (2008). Urea-Selective Catalytic Reduction (SCR) for NOx Diesel Emission Control: Urea-Zeolite Interactions. *Earth & Environmental Engineering*, *1*(1), 1. Recuperado de: http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/meet2008/proceedings/posters/Eichelbium.pdf (Noviembre, 2015).

25. Elizondo, N. (2005). La Nano Catálisis y sus aplicaciones, *Ciencia UANL*, *8*(2), 165. Recuperado de http://www.redalyc.org/pdf/402/40280201.pdf (Enero, 2016).

26. Enache, D., Edwards, J., Landon, P., Solsona B., Carley, F., Herzing, A., Watanabe, M., Kiely, J., Knight, W. y Hutching, J. (2006). Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/ TiO2 Catalysts. *Science*, *311*, 362. doi: 10.1126/science.1120560.

27. Fischer, H. y Hörster H. (1992). High-pressure Mercury Vapor Discharge Lamp. *United States Patent*, *5 109 181*, 1. Recuperado de: https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US5109181.pdf (Noviembre, 2015).

28. Fogler, S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas: Efectos de Difusión externos sobre reacciones heterogéneas.* (3era. Ed.). México: Pearson Education.

29. Forero, J., Ortiz, O. y Ríos, F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*. *3*(1), 99-112. Recuperado de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46530107 (Noviembre, 2015).

30. Fuentes, X., Castiñeira, M. y Queraltó, J., (1998). *Bioquímica clínica y patología molecular.* (2da. Ed.). Barcelona, España: Editorial Reverté. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books?id=nM8ED6gYou0C&printsec=frontcover&dq=Bioquimica+cl%C3%ADnica+y+patolog%C3%ADa+molecular.&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjx_vjSqcLLAhXFJh4KHfo-Ak0Q6AEIJDAA#v=onepage&q=Bioquimica%20cl%C3%ADnica%20y%20patolog%C3%ADa%20molecular.&f=false (Noviembre, 2015).

31. Garcés, L., Mejía, E. y Santamaría J. (2004). Fotocatálisis como alternativa de Tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación, 1*(1), 84-87. Recuperado de: http://www.lasallista.edu.co/fxcul/media/pdf/Revista/Vol1n1/083-92%20La%20fotocat%C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf (Noviembre, 2015).

32. Gonzo, E. (2010). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. (1era. Ed.).Buenos Aires, Argentina: EUNSA. Recuperado de: http://www.ing.unsa.edu.ar/varios/docs/librogonzo2011.pdf (Enero, 2016).

33. Groenewolt, M. y Antonietti, M. (2005). Synthesis of g-C3N4 Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. *Advanced Materials, 17*(14), 1 789. doi: 10.1002/adma.200401756.

34. Herrmann, J., (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. *53*(1). 115-117. Recuperado de http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/Cat%20Tod53,%20115.pdf (Noviembre, 2015).

35. ILO-ICSC, (2006). *Cyanuric acid*. Recuperado de http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1313 (Enero, 2016).

36. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España, (1994). Fichas internacionales de seguridad Química. Recuperado de: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/801a900/nspn0833.pdf (Noviembre, 2015).

37. Izquierdo, J., (2004). *Cinética de las reacciones químicas.* (1era. Ed.) Barcelona, España: Edicions Universitat de Barcelona. https://books.google.com.ec/books?id=IdJ03bLyxH4C&printsec=frontcover&dq=reacciones+quimicas&hl=es&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=reacciones%20quimicas&f=false (Diciembre, 2015).

38. Jie, W., Fei, W., Hai-Tao, W., Bing, X., Yong-Xin, L. y Yong, C. (2014). Three-dimensional ordered mesoporous carbon nitride with large mesoporous: Synthesis and application towards base catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials. 198*, 224-226. doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.042.

39. Jinghai, L., Tiekai, Z., Zhichao, W., Graham, D. y Wei, C. (2011). Simple Pyrolysis of Urea Into Graphitic Carbon Nitride with Recyclable Adsorption and Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry, 21*(38), 14 398-14 401. doi: 10.1039/c1jm12620b.

40. Kashani, H., Moghaddam, F. y Mehramizi, A. (2012). HPLV – UV Chromatography Determination of Benzaldehyde Arising From Benzyl Alcohol Used as Preservative in Injectable Formulations. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. *5*(2), 98-100. Recuperado de http://www.ajpcr.com/Vol5Issue2/843.pdf. (Octubre, 2014).

41. Kishore, S., Tintu, K., Reji, P. y Tae-Joo, P., (2014). Transition Metal (Fe, Co and Ni) Oxide Nanoparticles Grafted Graphitic Carbon Nitrides as Efficient Optical Limiters and Recyclable Photocatalysts. *Applied Surface Science, 308*, 139-143. doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.121.

42. Klages, F. (2005). *Tratado de Química Orgánica* (1era. Ed.). Barcelona: Reverté. Recuperado de: https://www.google.com.ec/search?hl=es&tbo=p&tbm=bks&q=isbn:8429173145 (Diciembre, 2015).

43. Kommineni, S., (2000). Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl elther (MTBE) from drinking water. *The California MTBE ResearchPartnership. (2da. Ed.).* Recuperado de http://www.nwri-usa.org/pdfs/1999TreatmentTechnologiesReportFullversion.pdf (Noviembre, 2015).

44. Lacombe, S. y Keller, N. (2012). Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. *Environmental Science and Pollution Research. 19(9),* 3 651 - 3 653. doi: 10.1007/s11356-012-1040-8.

45. Lanzara, A. (2015). Graphene Gets a Good Gap. *Physics, 8*(91), 136 802. doi: 10.1103/Physics.8.91

46. Levenspiel, O. (2004), *Ingeniería de las reacciones químicas.* (3era. Ed.) México D.F., México: Limusa Wiley.

47. Linares, N., Carillo, A., Serrano, E. y García-Martínez, J. (2011). Materiales funcionales híbridos: control de la morfología y química de nanoestructuras. *Anales de Química*, *107*(4), 320. Recuperado de: http://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/223/216 (Enero, 2016).

48. Lotsch, B. y Schnick W. (2005). Thermal Conversion of Guanylurea Dicyanamide into Graphitic Carbon Nitride via Prototype CNx Precursors. *American Chemical Society, 17*(15), 3 977. doi:10.1021/cm050350q.

49. Marinas, A. (2007). Catálisis heterogénea y química verde. *Anales de Química, 103*(1), 30. Recuperado de: http://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/issue/view/39/showToc (Julio, 2015).

50. Mikkelsen, R. (2007). Biuret in Urea Fertilizers. *Better Crops With Plant food*. *91*(3). 6-7. Recuperado de: https://ipni.net/ppiweb/iaecu.nsf/$webindex/03FEB2FA07BA571F05257391006B6292/$file/Biuret+en+Fertilizantes+de+Urea.pdf (Diciembre, 2015).

51. Moreno, C. (2005). *Desarrollo e innovación de catalizadores metaloceno. Polimerización de α-olefinas.* Cuenca, España: UCLM. Recuperado de https://ruidera.uclm.es/xmlui/handle/10578/942 (Enero, 2016).

52. O'Connell, M., Bachilo, S., Huffman, B., Moore, C. y Strano S. (2002). Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science, 297*(1), 594. doi: 10.1126/science.1072631.

53. Picasso, G., Sun Kuo, R., Zavala, C., Cruz, R. y López, A. (2013). Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano. *Revista de la Sociedad Química del Perú. 79*(4). 367-380. Recuperado de: http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v79n4/a08v79n4.pdf (Enero, 2016).

54. Pickering, W. (1980). *Química Analítica Moderna*. (1era. ed.). Barcelona, España: Reverté. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?isbn=8429174710 (Noviembre, 2015).

55. Posada, P., Vázquez, J., Sánchez, F., Ramos, P., Gil, J., Navas, L. y Dante, R. (2014). 2D to 3D Transition of Polymeric Carbon Nitride Nanosheets. *Journal of Solid State Chemistry*, *219*, 237-240. doi: org/10.1016/j.jssc.2014.07.036.

56. Qiuyan, L., Li, L., Shijing, L., Minghua, L., Jinhong, B. y Ling W. (2014). Efficient Synthesis of Monolayer Carbon Nitride 2D Nanosheet with Tunable Concentration and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities. *Applied Catalysis B-Environmental, 163*, 139-140. doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.053.

57. Riveros L. y Molano, M. (2006). Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. *Revista de Ingeniería, Universidad de los Andes, 24*(1), 44. Recuperado de http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n24/n24a6 (Noviembre, 2015).

58. Rodríguez J., Candal, R., Solis, J., Estrada, W., y Blesa, M., (2005). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. (2da. Ed.). Madrid, España: CIEMAT. Recuperado de: https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php (Noviembre, 2015).

59. Rodríguez, J. y Marín, R. (1999). *Fisicoquímica de Aguas*. (1era. Ed.). Madrid, España: Díaz de Santos. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?isbn=8479783826 (Octubre, 2015).

60. Rodríguez, J. (2008). Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Andalucía, España: Universidad Internacional de Andalucía. Recuperado de: http://dspace.unia.es/bitstream/handle/10334/2514/recursosnaturales2008.pdf?sequence=1 (Enero, 2016).

61. Romero, A. (2004). Catalizadores y procesos catalíticos. Recuperado de http://www.rac.es/ficheros/Discursos/DR_20080825_148.pdf. (Abril, 2015).

62. Romero, A. (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Revista de la Rea Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 102*(1), 79-90. Recuperado de: http://www.rac.es/ficheros/doc/00680.pdf (Enero, 2015).

63. Ross, J., (2012). *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications.* (1era. Ed.) Ámsterdam, Gran Bretaña: Elsevier. Recuperado de http://kalashimi.ir/wp-content/uploads/2015/04/Heterogeneous-Catalysis-Fundamentals-and-Applications.pdf (Noviembre, 2015).

64. Sadhukhan, M. y Barman, S. (2013). Bottom-up fabrication of two-dimensional carbon nitride and highly sensitive electrochemical sensors for mercuric

ions. *Journal of Materials Chemistry A, 2013*(8), 2 753-2 754. doi: 10.1039/c3ta01523h.

65. Sánchez, B., (2009). Nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en EDAR. *Interempresas Industria Química*, *33*(1), 27. Recuperado de: http://www.interempresas.net/Quimica/Articulos/33925-Nuevo-sistema-de-eliminacion-de-compuestos-toxicos-y-corrosivos-en-aire-generados-en-EDARs.html (Octubre, 2015).

66. Schaber, P., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B. y Brauer, J. (2004). Thermal decomposition pyrolysis of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta, 424*(1), 132-133. doi: 10.1016/j.tca.2004.05.01. Recuperado de: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603104002497 (Enero, 2016)

67. Sierra, I., (2009). *Análisis Instrumental.* (1era. Ed.) España: Netbiblio. Recuperado de: https://www.google.com.ec/search?hl=es&tbo=p&tbm=bks&q=isbn:8497453778 (Diciembre, 2015).

68. The Institute of Applied Catalysis. (2000). *Catalysis: Mechanism*. Recuperado de: http://www.catalysis-ed.org.uk/principles/mechanism.htm (Febrero, 2016).

69. Valencia, J., Treviño, N. y Blanco, L. (2003). Nuevo método de síntesis para la obtención de alcohol bencílico. *Ciencia UANL, 6*(3). 366-376. Recuperado de http://www.redalyc.org/pdf/402/40260312.pdf (Noviembre, 2015).

70. Valenzuela, C. (1995). *Química General: Transformaciones de la Materia*. (1era. Ed.). Madrid, España: Ediciones Universidad de Salamanca.

Recuperado de https://books.google.com.ec/books?id=EdsLZGYbK-gC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false (Noviembre, 2015).

71. World Health Organization, (2008). Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric Acid. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, *1*(1), 3. Recuperado de: http://www.who.int/foodsafety/fs_management/Melamine_2.pdf (Enero, 2016).

72. Yan, S., Li, Z. y Zou, Z. (2009). Photodegradation Performance of g-C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir*, *25* (17), pp 10 397. doi: 10.1021/la900923z.

ANEXOS

ANEXO I

ESPECTRO DE INTENSIDAD LUMINOSA DE LA LÁMPARA DE XENÓN-H4

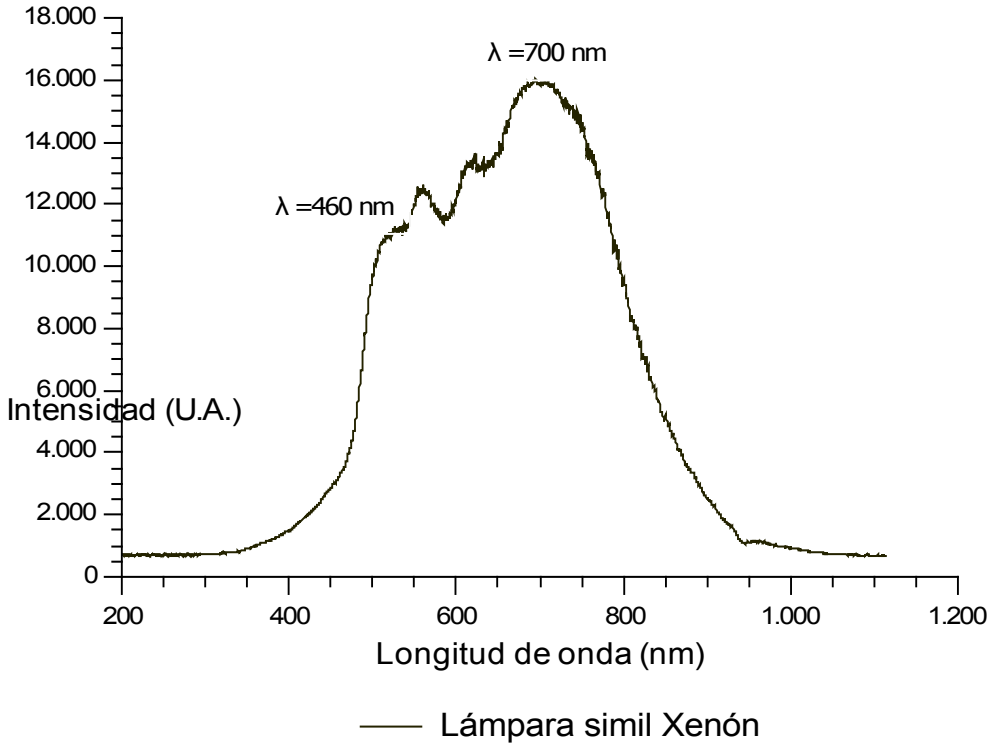

Figura AI.1. Espectro de la intensidad luminosa de la lámpara de xenón que se empleó en el tratamiento de la fotocatálisis de la oxidación del alcohol bencílico

Características:

- Lámpara para vehículo
- Marca Xtreme Power
- Modelo H4
- Luz blanca
- 12 V y 100 W

Esta lámpara de xenón presenta un espectro de intensidad lumínica en la región visible del espectro electromagnético, donde muestra un máximo en el rango de 460 a 700 nm.

ANEXO II

DATOS PARA LA ELABORACION DE LAS CURVAS DE CALIBRACION DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Tabla AII.1. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del alcohol bencílico en el equipo HPLC. Λ=210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50)

[Alcohol Bencílico] (µg/mL)	Área [mAU]
20	2,44E+07
30	3,54E+07
40	4,63E+07
50	5,91E+07
60	6,92E+07
70	8,10E+07

Tabla AII.2. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del benzaldehído en el equipo HPLC. Λ=210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50)

[Benzaldehído] (µg/mL)	Área [mAU]
1	1,40E+06
5	5,91E+06
10	1,15E+07
15	1,70E+07
20	2,21E+07
25	2,76E+07

Tabla AII.3. Datos obtenidos para la elaboración de las curvas de calibración de para el análisis del ácido benzoico en el equipo HPLC. Λ=210 nm, T=25 ºC, Acetonitrilo: 5 Mm KH_2PO_4, (50:50)

[Ác. Benzoico] (µg/mL)	Área [mAU]
1	1,08E+06
5	4,39E+06
10	8,15E+06
15	1,26E+07
20	1,70E+07
25	2,08E+07
30	2,48E+07

ANEXO III

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

Las Figuras AIII.1, AIII.2, AIII.3, AIII.4, AIII.5 y AIII.6 muestran el efecto del tratamiento y del catalizador utilizado en los rendimientos de la reacción del alcohol bencílico.

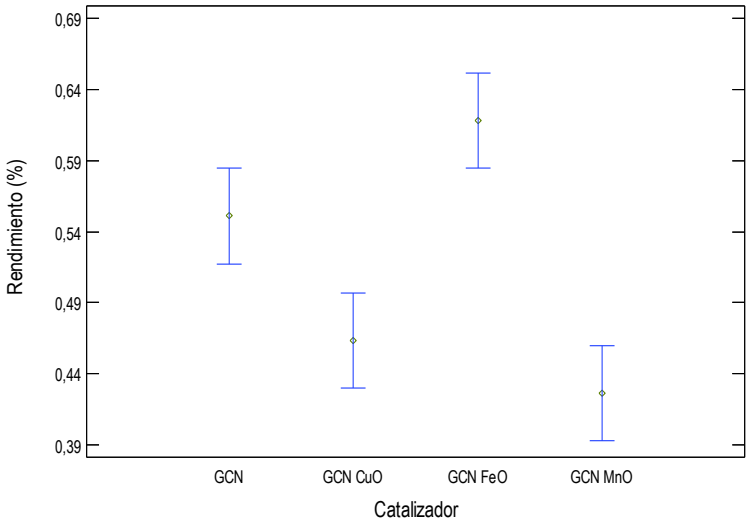

Figura AIII.1. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído con el tratamiento de peróxido de hidrogeno.

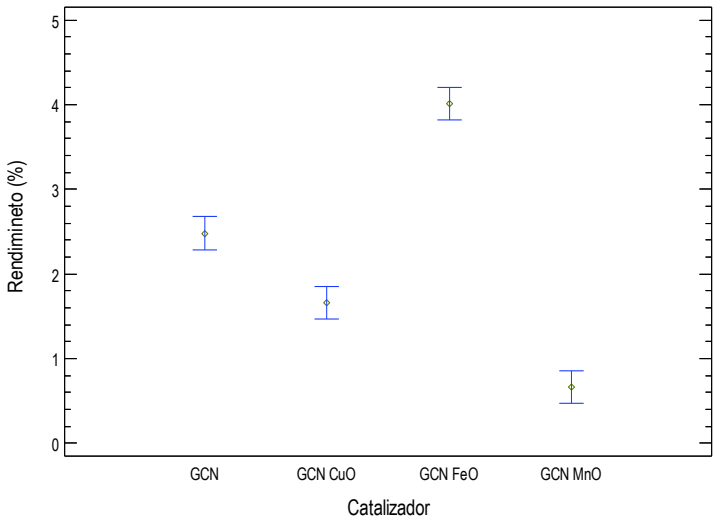

Figura AIII.2. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en ácido benzoico con el tratamiento de peróxido de hidrogeno.

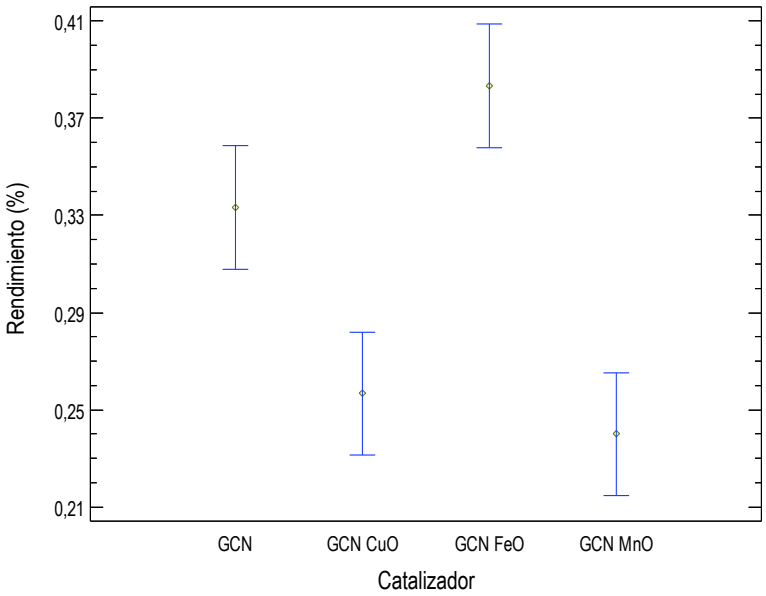

Figura AIII.3. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído con el tratamiento con oxígeno.

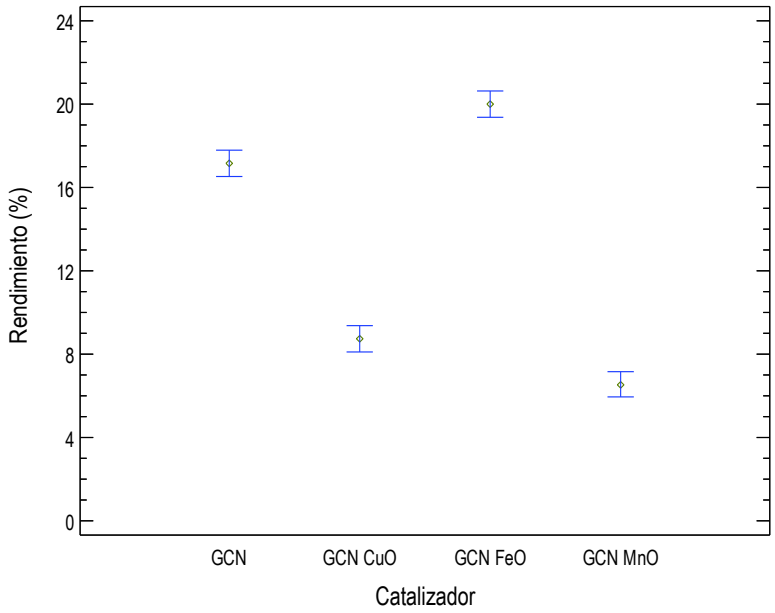

Figura AIII.4. Gráfica de medias del rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico en acido benzoico con el tratamiento con oxígeno.

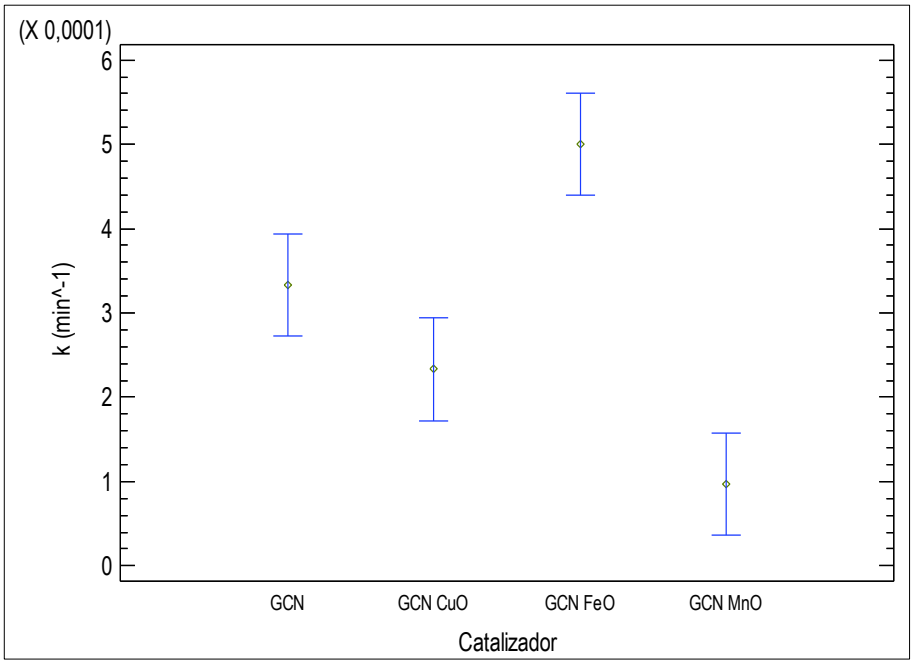

Figura AIII.5. Gráfica de medias de la constante cinética de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de peróxido de hidrogeno.

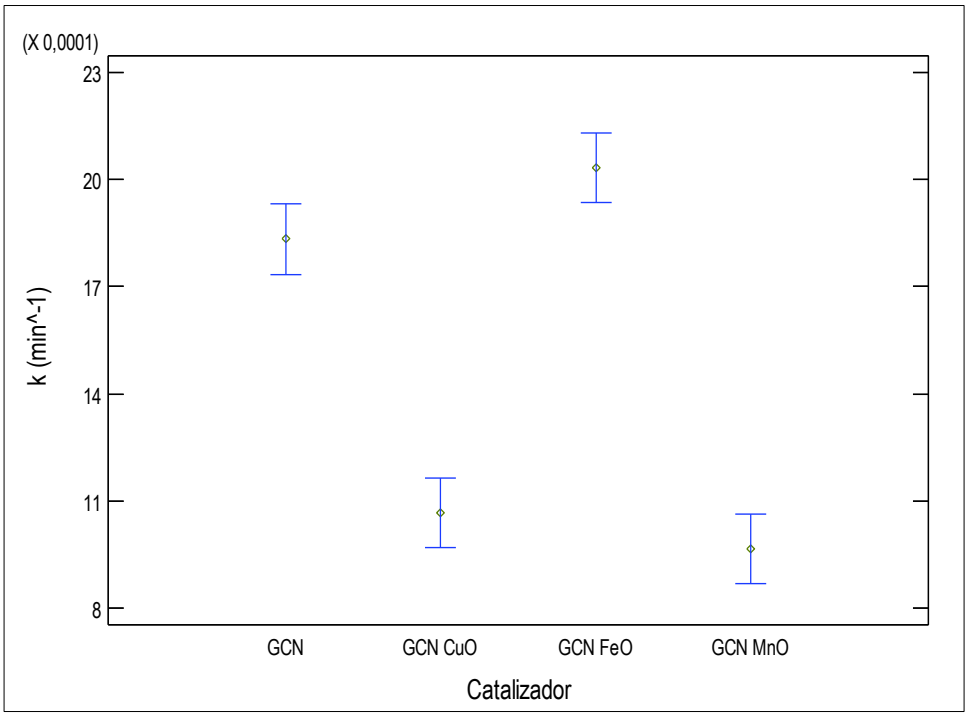

Figura AIII.6. Gráfica de medias de la constante cinética de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el tratamiento de Oxígeno .

ANEXO IV

CONSTANTE CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO

A continuación se muestran las Figuras AIV.1, AIV.2, AIV.3, AIV.4, AIV.5, AIV.6 AIV.7 AIV.8 donde se presenta la linealización de la ecuación de la velocidad de la reacción, ajustada a un sistema de pseudo-primer orden, para los tratamientos con peróxido de hidrógeno y con oxígeno y, con cada catalizador sintetizado.

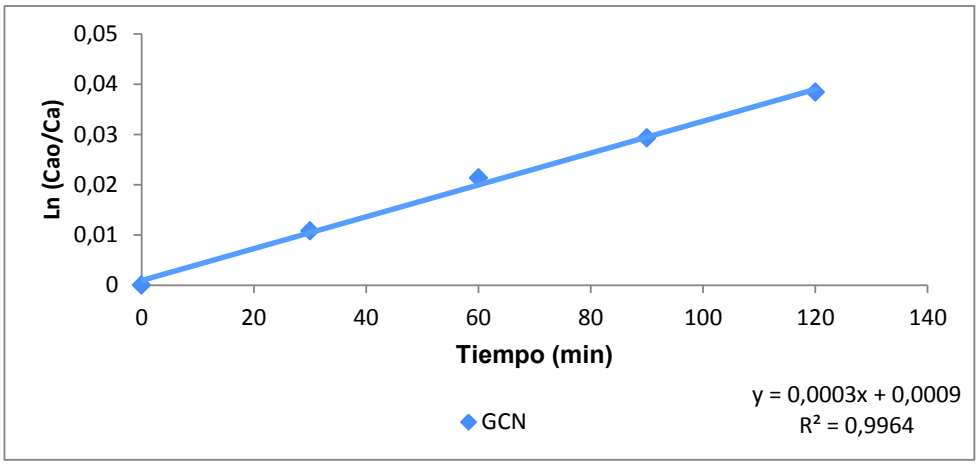

Figura AIV.1 Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono en el tratamiento de peróxido de hidrogeno

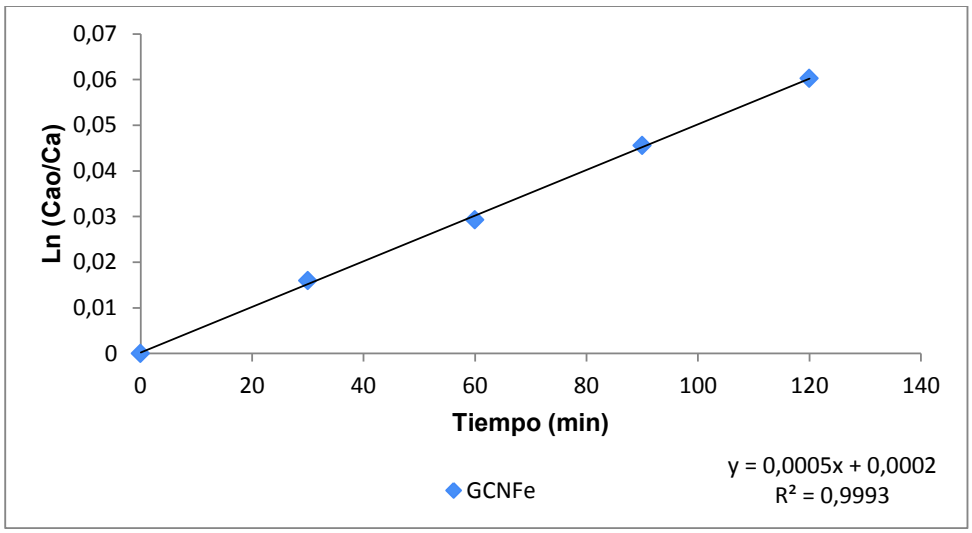

Figura AIV.2. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro en el tratamiento de peróxido de hidrogeno

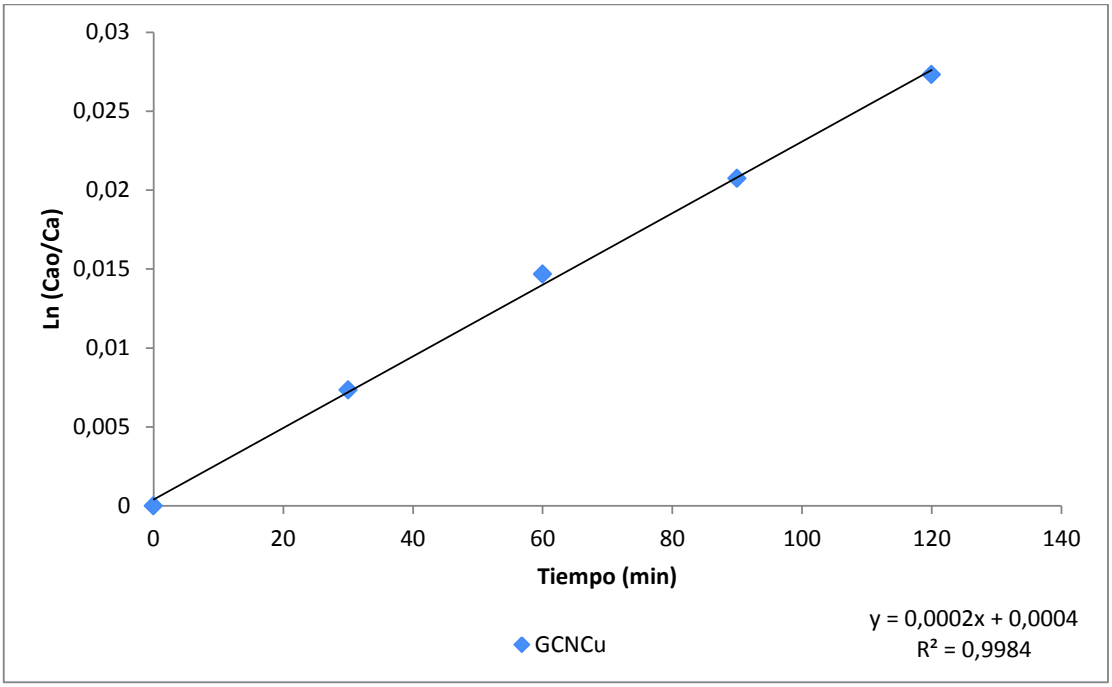

Figura AIV.3. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con cobre en el tratamiento de peróxido de hidrogeno

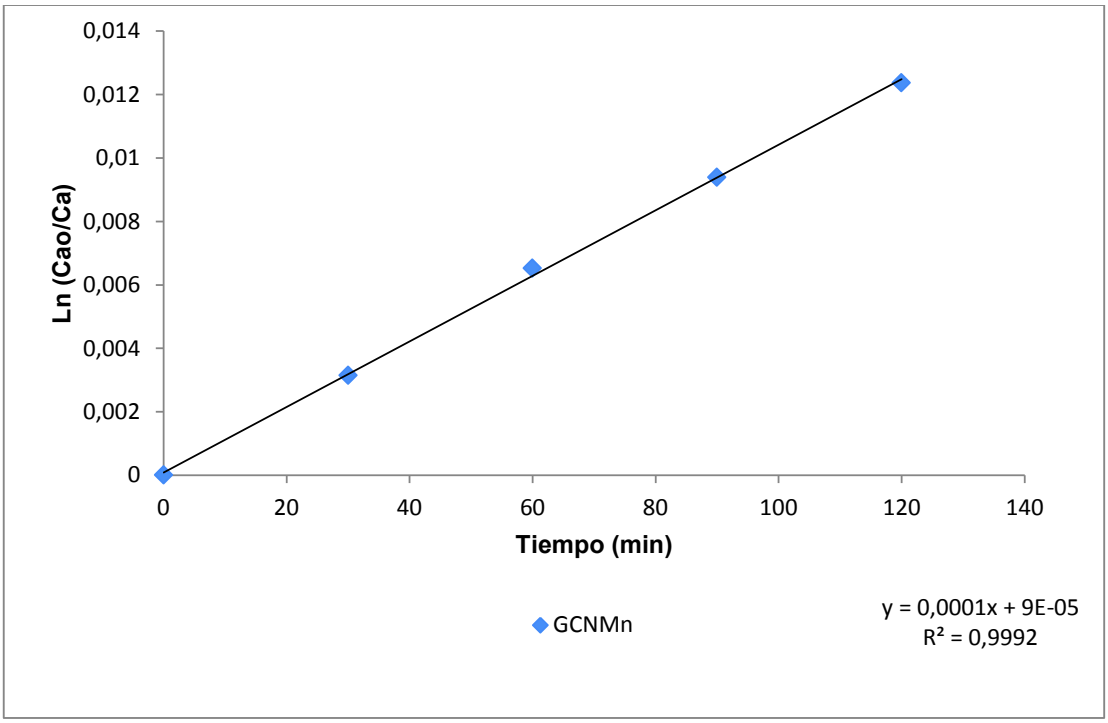

Figura AIV.4. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con manganeso en el tratamiento de peróxido de hidrogeno

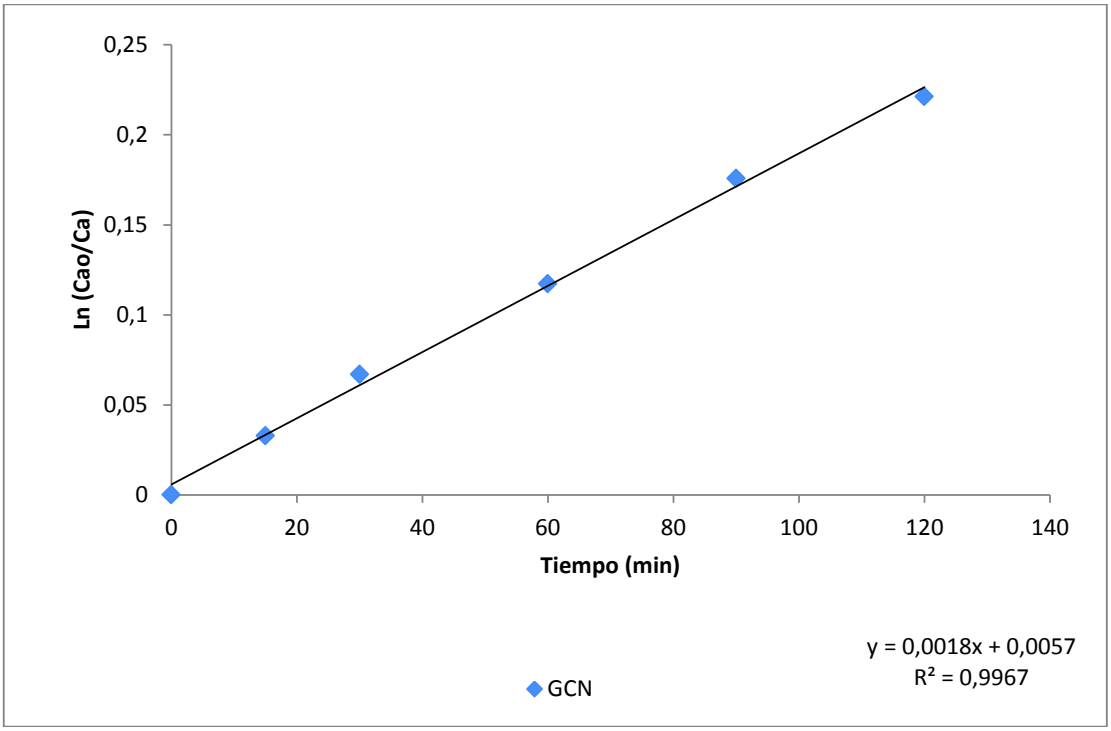

Figura AIV.5. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono en el tratamiento de burbujeo de oxígeno

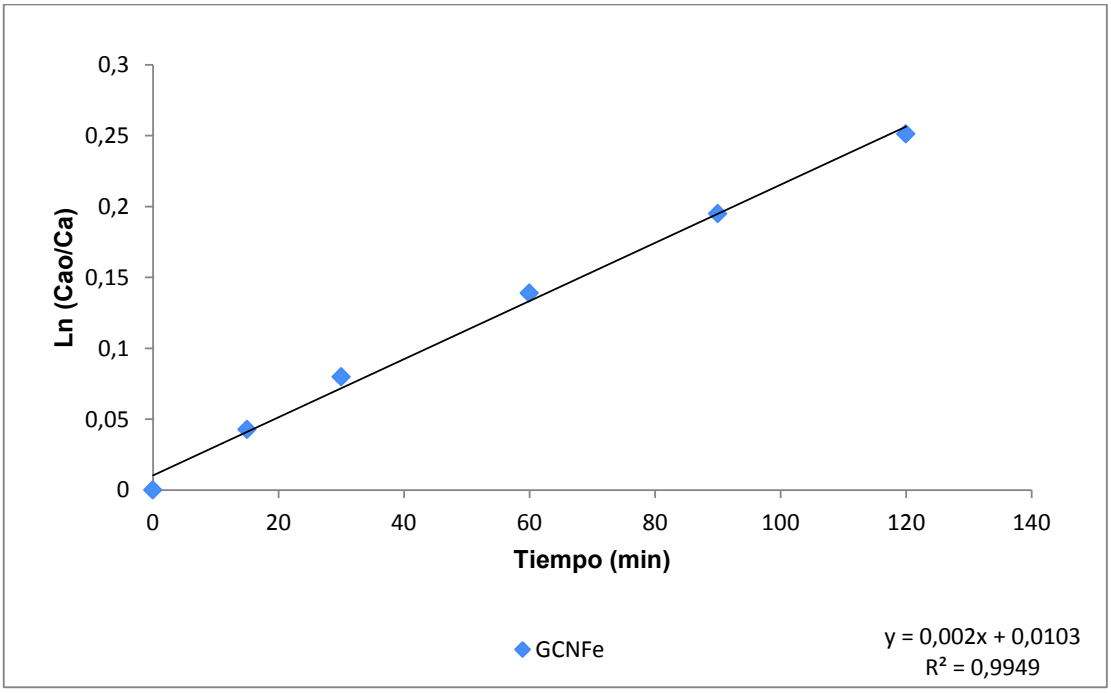

Figura AIV.6. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con hierro en el tratamiento de burbujeo de oxígeno

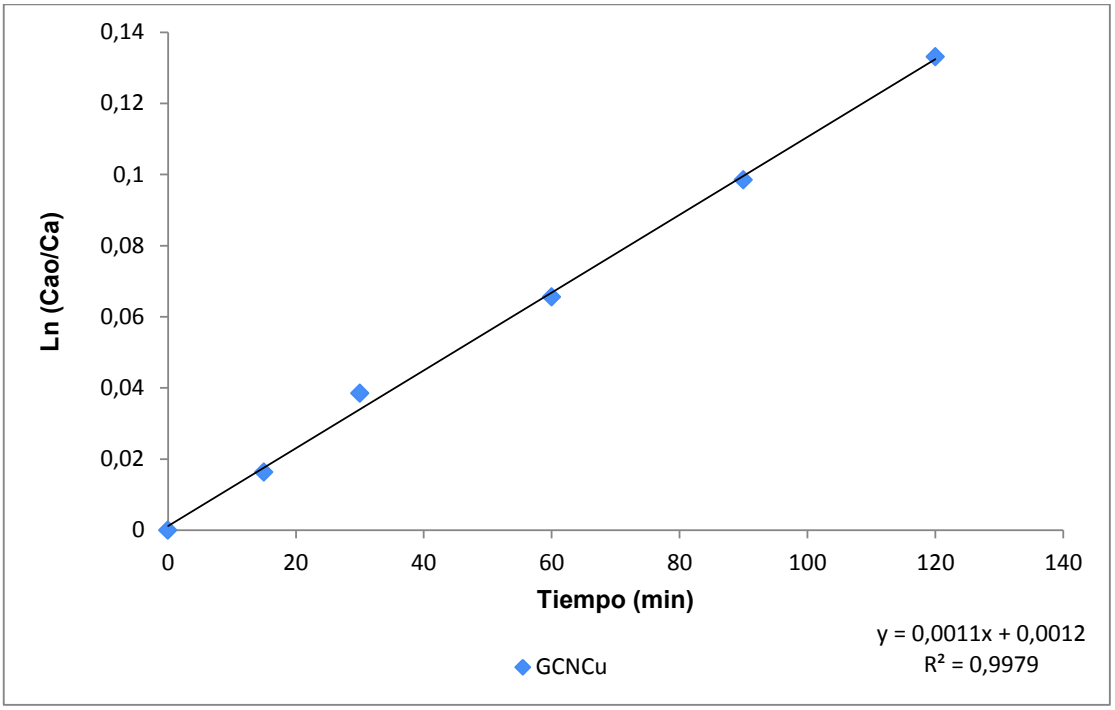

Figura AIV.7. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con cobre en el tratamiento de burbujeo de oxígeno

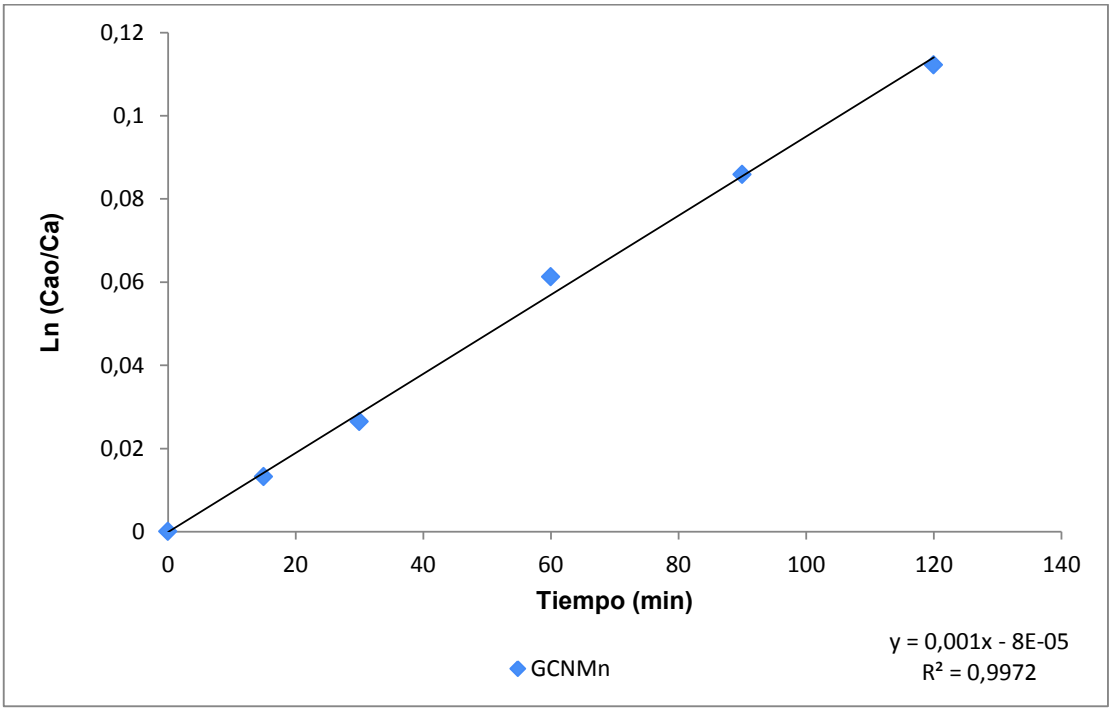

Figura AIV.8. Linealización para la obtención de la constante cinética del catalizador de nitruro de carbono dopado con manganeso en el tratamiento de burbujeo de oxígeno

ANEXO V

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL EFECTO DEL PORCENTAJE DE CONVERSIÓN EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CON EL CATALIZADOR RECICLADO

Los porcentajes de conversión se analizaron estadísticamente mediante el software STATGRAPHICS CENTURION XV para establecer si existen o no, diferencias estadísticamente significativas en emplear el mismo catalizador por cuatro veces seguidas en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

Tabla AV.1. Análisis de varianza para el porcentaje de conversión (%) de la reacción de oxidación del alcohol bencílico con el catalizador reciclado de GCNFe usado por cuatro ocasiones

Reacción	Mediciones	Media	Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
1era.	3	22,2133	Entre grupos	19,9639	3	6,65463	2,81	0,1081
2da.	3	22,33	Dentro de los grupos	18,9695	8	2,37119		
3era.	3	21,7967	Total Corregido	38,9334	11			
4ta.	3	19,17						
Total	12	21,3775						

Dado que el valor-P es mayor que 0,05, no hay una diferencia estadísticamente significativa entre los porcentajes de conversión media de una reacción a otra, con un nivel de confianza del 95,0%.

ANEXO VI

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL EQUIPO HPLC DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO TRATADO CON DOS TIPOS DE OXIDANTES, PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO Y CON CADA NITRURO DE CARBONO SINTETIZADO

En las tablas AVI.1 a AVI.11 se muestran los valores obtenidos como resultados del análisis de los cromatogramas del equipo HPLC, en las cuales se presenta el tiempo de reacción, área de los picos y la concentración en ppm, que fueron calculadas con la ayuda de las curvas de calibración de los tres compuestos analizados.

Con las concentraciones producidas de benzaldehído y ácido benzoico, al cabo de 2 h de reacción, se determinó el porcentaje de rendimiento de cada producto. A partir de las concentraciones iniciales y finales del alcohol bencílico se determinaron los porcentajes de oxidación de la reacción.

A continuación se presenta un ejemplo de los cálculos mencionados:

a) Rendimiento

Cálculo del porcentaje de rendimiento de la reacción de oxidación del alcohol bencílico respecto al benzaldehído y al acido benzoico, con los datos obtenidos con el nitruro de carbono dopado con hierro, en el tratamiento con oxígeno.

Transformación los valores de la concentración de ppm a moles:

- Alcohol bencílico:

$$48{,}37\ \text{ppm}_{\text{alcohol bencílico}}\ \frac{1\ \frac{\mu\text{g}_{\text{alcohol bencílico}}}{\text{mL}}}{1\ \text{ppm}_{\text{alcohol bencílico}}} \times \frac{1\ \mu\text{mol}_{\text{alcohol bencílico}}}{108{,}14\ \mu\text{g}_{\text{alcohol bencílico}}}$$

$$=0{,}447\ \frac{\mu mol_{alcohol\ bencílico}}{mL}$$

- Benzaldehído:

$$0{,}182\ ppm_{benzaldehído}\ \frac{1\ \frac{\mu g_{benzaldehído}}{mL}}{1\ ppm_{benzaldehído}} \times \frac{1\ \mu mol_{benzaldehído}}{106{,}121\ \mu g_{benzaldehído}}$$

$$=0{,}0017\ \frac{\mu mol_{benzaldehído}}{mL}$$

- Ácido benzoico :

$$10{,}93\ ppm_{ác.\ benzoico}\ \frac{1\ \frac{\mu g_{ác.\ benzoico}}{mL}}{1\ ppm_{ác.\ benzoico}} \times \frac{1\ \mu mol_{ác.\ benzoico}}{122{,}12\ \mu g_{ác.\ benzoico}}$$

$$=0{,}089\ \frac{\mu mol_{ác.\ benzoico}}{mL}$$

Rendimiento respecto al benzaldehído:

$$\textbf{\% Rendimiento} = \frac{0{,}0017\ \frac{\mu mol_{benzaldehído}}{mL}}{0{,}447\ \frac{\mu mol_{alcohol\ bencílico}}{mL}} \times 100 = 0{,}382\ \%$$

Rendimiento respecto al benzaldehído:

$$\textbf{\% Rendimiento} = \frac{0{,}089\ \frac{\mu mol_{benzaldehído}}{mL}}{0{,}447\ \frac{\mu mol_{alcohol\ bencílico}}{mL}} \times 100 = 20{,}001\ \%$$

b) Conversión

Cálculo del porcentaje de conversión de la reacción de oxidación del alcohol bencílico, con los datos obtenidos con el nitruro de carbono dopado con hierro, en el tratamiento con oxígeno.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{0{,}447\ \frac{\mu mol_{\text{alcohol bencílico}}}{mL} - 0{,}347\ \frac{\mu mol_{\text{alcohol bencílico}}}{mL}}{0{,}447\ \frac{\mu mol_{\text{alcohol bencílico}}}{mL}} \times 100$$

$$= 22{,}21\ \%$$

Tabla AVI.1. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCN, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	64973666	62,97	46296	0,046	241766	0,038
	30	64311742	62,31	210360	0,210	633531	0,514
	60	63543293	61,54	311321	0,311	1086830	1,064
	90	63009650	61,01	339481	0,339	1402605	1,448
	120	62376365	60,38	363487	0,363	1742597	1,861
2	0	62512466	60,51	75713	0,076	267266	0,069
	30	61846610	59,85	216735	0,217	657374	0,543
	60	61290515	59,29	293800	0,294	991920	0,949
	90	60796589	58,80	304645	0,305	1274944	1,293
	120	60209962	58,21	325851	0,326	1628240	1,722
3	0	61262216	59,26	44198	0,044	261920	0,062
	30	60628143	58,63	202465	0,202	644422	0,527
	60	60061157	58,06	287906	0,288	972024	0,925
	90	59672691	57,67	292013	0,292	1251375	1,264
	120	59285042	57,29	299969	0,300	1480154	1,542

Tabla AVI.2. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNFe, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	61389957	59,39	46884	0,047	143235	0,000
	30	60174140	58,17	219440	0,219	973555	0,927
	60	59326779	57,33	347088	0,347	1500699	1,567
	90	58392174	56,39	379762	0,380	1975164	2,143
	120	57477234	55,48	361666	0,362	2499074	2,779
2	0	55424388	53,42	55391	0,055	0	0,000
	30	54606145	52,61	208131	0,208	757461	0,664
	60	53791931	51,79	287396	0,287	1296178	1,318
	90	52996233	51,00	318122	0,318	1863992	2,008
	120	52299770	50,30	340612	0,341	2318257	2,560
3	0	54859058	52,86	55944	0,056	0	0,000
	30	54274821	52,27	173123	0,173	607993	0,483
	60	53772706	51,77	257393	0,257	953892	0,903
	90	52912544	50,91	269580	0,270	1505173	1,572
	120	52213266	50,21	302929	0,303	2007996	2,183

Tabla AVI.3. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNCu, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	69316211	67,32	67512	0,068	46253	0
	30	68804339	66,80	166144	0,166	470096	0,315
	60	68350231	66,35	245117	0,245	752749	0,658
	90	68026487	66,03	267318	0,267	976022	0,930
	120	67588321	65,59	290564	0,291	1193187	1,193
2	0	68316883	66,32	70428	0,070	40438	0,000
	30	67913582	65,91	159105	0,159	450610	0,291
	60	67518920	65,52	225895	0,226	697437	0,591
	90	67104789	65,10	242663	0,243	929974	0,874
	120	66748566	64,75	279727	0,280	1140666	1,129
3	0	69000051	67,00	71132	0,071	40842	0,000
	30	68447189	66,45	193486	0,193	536754	0,396
	60	67839576	65,84	275374	0,275	850204	0,777
	90	67383985	65,38	313083	0,313	1135094	1,123
	120	66891565	64,89	341992	0,342	1394570	1,438

Tabla AVI.4. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNMn, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	62843344	60,84	55873	0,056	0	0
	30	62611527	60,61	97658	0,098	350802	0,170
	60	62387816	60,39	198294	0,198	431099	0,268
	90	62234697	60,23	229323	0,229	508030	0,361
	120	62051729	60,05	248808	0,249	604586	0,478
2	0	55163747	53,16	44213	0,044	289866	0,000
	30	54981926	52,98	86931	0,087	318778	0,131
	60	54807241	52,81	176976	0,177	382405	0,209
	90	54659689	52,66	208721	0,209	473798	0,320
	120	54483381	52,48	231976	0,232	549681	0,412
3	0	54612605	52,61	48815	0,049	287257	0,000
	30	54503583	52,50	84174	0,084	276004	0,079
	60	54341379	52,34	140471	0,140	352154	0,172
	90	54168026	52,17	189866	0,190	440986	0,280
	120	54036617	52,04	215081	0,215	508255	0,361

Tabla AVI.5. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCN puro, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	50678394	48,68	46365	0,046	57734	0,000
	15	48827840	46,83	247117	0,247	1618071	1,709
	30	47117320	45,12	320478	0,320	2966118	3,347
	60	44614130	42,61	282121	0,282	4863658	5,651
	90	42201110	40,20	254167	0,254	6932075	8,163
	120	40524514	38,52	176362	0,176	8307727	9,834
2	0	50046756	48,05	44826	0,045	20856	0,000
	15	48611978	46,61	155060	0,155	1324706	1,353
	30	47059852	45,06	260276	0,260	2643683	2,955
	60	44979324	42,98	272441	0,272	4439839	5,136
	90	42177499	40,18	215039	0,215	6588729	7,746
	120	40431128	38,43	158968	0,159	7854828	9,284
3	0	49978394	47,98	44810	0,045	56367	0,000
	15	48599190	46,60	146121	0,146	1351835	1,386
	30	47155694	45,16	255108	0,255	2566118	2,861
	60	45114130	43,11	262512	0,263	4273385	4,934
	90	43001110	41,00	200856	0,201	6022215	7,058
	120	41033853	39,03	137909	0,138	7544353	8,907

Tabla AVI.6. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNFe, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	50602502	48,603	16089	0,016	88933	0,000
	15	48497131	46,497	238312	0,238	1663076	1,764
	30	47015804	45,016	368722	0,369	2777195	3,117
	60	44285489	42,285	346764	0,347	5006238	5,824
	90	42055861	40,056	249523	0,250	6924618	8,154
	120	40015049	38,015	171967	0,172	8943633	10,606
2	0	50039377	48,039	48504	0,049	61712	0,000
	15	47969293	45,969	274952	0,275	1877520	2,024
	30	46331005	44,331	385027	0,385	3161249	3,584
	60	43996310	41,996	355129	0,355	5157509	6,008
	90	41658090	39,658	271512	0,272	7249568	8,549
	120	39487986	37,488	178321	0,178	9169719	10,881
3	0	50482613	48,483	16050	0,016	88722	0,000
	15	48589870	46,590	238767	0,239	1666256	1,768
	30	46638544	44,639	384051	0,384	3030402	3,425
	60	44008030	42,008	344591	0,345	4974874	5,786
	90	41714144	39,714	267296	0,267	7349139	8,670
	120	39382343	37,382	194635	0,195	9506397	11,290

Tabla AVI.7. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNCu, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	53917258	51,92	38224	0,038	0	0,000
	15	52585166	50,59	110654	0,111	880004	0,813
	30	51236966	49,24	160986	0,161	1666020	1,768
	60	50161977	48,16	193794	0,194	2410161	2,671
	90	48384374	46,38	183320	0,183	3615674	4,135
	120	47048486	45,05	138751	0,139	4700630	5,453
2	0	53219600	51,22	42592	0,043	214180	0,004
	15	52817572	50,82	100742	0,101	417458	0,251
	30	51966995	49,97	142844	0,143	897214	0,834
	60	50736898	48,74	166216	0,166	1668792	1,771
	90	49374102	47,37	148216	0,148	2662115	2,977
	120	47364049	45,36	121336	0,121	3936716	4,525
3	0	53514861	51,51	40368	0,040	107101	0,000
	15	52754070	50,75	107812	0,108	713604	0,611
	30	51612301	49,61	151945	0,152	1282899	1,302
	60	49944943	47,94	178205	0,178	2039680	2,221
	90	48390446	46,39	164110	0,164	3139208	3,557
	120	46970236	44,97	129393	0,129	4534607	5,252

Tabla AVI.8. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con el catalizador GCNMn, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Ensayo	Tiempo (min)	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm	Área (mAU)	ppm
1	0	49025620	47,03	41830	0,042	68771	0,000
	15	48748436	46,75	63113	0,063	375398	0,200
	30	48012414	46,01	97281	0,097	883490	0,817
	60	46706127	44,71	133002	0,133	1474914	1,535
	90	45919228	43,92	126754	0,127	2194172	2,409
	120	44789556	42,79	100532	0,101	2848106	3,203
2	0	49624756	47,62	39562	0,040	147309	0,000
	15	48927654	46,93	68391	0,068	517065	0,372
	30	48256375	46,26	110853	0,111	992250	0,949
	60	46448955	44,45	152720	0,153	2015164	2,192
	90	45094061	43,09	140540	0,141	2637428	2,947
	120	43900869	41,90	120273	0,120	3291804	3,742
3	0	49275863	47,28	39284	0,039	108040	0,000
	15	48389807	46,39	68192	0,068	586817	0,457
	30	47949306	45,95	101479	0,101	1013882	0,976
	60	46334686	44,33	143761	0,144	1787091	1,915
	90	45233604	43,23	136746	0,137	2439632	2,707
	120	44173236	42,17	110798	0,111	3132395	3,548

Tabla AVI.9. Valores de concentración promedio normalizadas para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con cada catalizador de nitruro de carbono, en el tratamiento con peróxido de hidrógeno, por el tiempo de 2 h

Tiempo (min)	**GCN**			**GCNFe**			**GCNCu**			**GCNMn**		
	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ
0	50,01	0,045	0,046	50,00	0,048	0	50,02	0,052	0	50,001	0,045	0
30	49,48	0,172	0,433	49,21	0,181	0,626	49,66	0,129	0,250	49,845	0,081	0,114
60	48,96	0,244	0,804	48,56	0,269	1,143	49,30	0,186	0,505	49,676	0,155	0,194
90	48,57	0,256	1,096	47,78	0,292	1,727	49,00	0,205	0,730	49,534	0,188	0,288
120	48,13	0,271	1,402	47,08	0,303	2,270	48,68	0,227	0,938	49,387	0,209	0,376

Tabla AVI.10. Valores de concentración promedio normalizadas para el alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con cada catalizador de nitruro de carbono, en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h

Tiempo (min)	**GCN**			**GCNFe**			**GCNCu**			**GCNMn**		
	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ	BNOH	BZAL	ÁCBZ
0	50,00	0,047	0	50,00	0,028	0	50,00	0,039	0,001	50,03	0,043	0
15	48,39	0,219	1,54	47,91	0,259	1,91	49,20	0,103	0,542	49,38	0,070	0,36
30	46,77	0,303	3,17	46,16	0,392	3,49	48,12	0,147	1,262	48,73	0,109	0,97
60	44,48	0,296	5,43	43,51	0,361	6,07	46,83	0,174	2,155	47,06	0,151	1,99
90	41,94	0,243	7,94	41,15	0,272	8,74	45,31	0,160	3,450	45,92	0,142	2,84
120	40,08	0,167	9,68	38,89	0,188	11,29	43,77	0,126	4,924	44,72	0,117	3,70

Tabla AVI.11. Resultados obtenidos en el equipo HPLC para el porcentaje de conversión del alcohol bencílico en el tratamiento con oxígeno, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico por el tiempo de 2 h, con el catalizador de GCNFe reciclado en cuatro ensayos**.**

Tiempo (min)	Ensayo 1			Ensayo 2			Ensayo 3			Ensayo 4		
	Área (mAU)	Ppm	Conversión (%)	Área (mAU)	Ppm	Conversión (%)	Área (mAU)	Ppm	Conversión (%)	Área (mAU)	Ppm	Conversión (%)
0	50602502	48,60	0,00	52732825	50,73	0,00	50164384	48,16	0,00	56402511	54,40	0,00
120	40015049	38,02	21,78	41675063	39,68	21,80	39537057	37,54	22,06	45086809	43,09	20,80
0	50039377	48,04	0,00	52003969	50,00	0,00	52005841	50,01	0,00	52106731	50,11	0,00
120	39487986	37,49	21,96	41186809	39,19	21,63	41128866	39,13	21,75	44128957	42,13	15,92
0	50482613	48,48	0,00	52717732	50,72	0,00	52215793	50,22	0,00	51585663	49,59	0,00
120	39382343	37,38	22,89	40769898	38,77	23,56	41379153	39,38	21,58	41274771	39,27	20,79