

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL CON DIÓXIDO DE
TITANIO (TiO₂) SINTETIZADO EN LÍQUIDOS IÓNICOS

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL

MICAELA VICTORIA CHECA SUÁREZ
mikelitas12@gmail.com

DIRECTOR: Ph.D PATRICIO JAVIER ESPINOZA MONTERO
patricio.espinoza@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL
maría.aldás@epn.edu.ec

Quito, diciembre 2017

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Micaela Victoria Checa Suárez, bajo mi supervisión.

Ph.D. Patricio Espinoza
DIRECTOR DEL PROYECTO

Ing. María Belén Aldás
CODIRECTOR DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación fue financiada con el proyecto “Influence of the ionic liquid structure on the interactions with TiO₂ particles in ionic liquid assisted hydrothermal synthesis”, dirigido por Ph.D Justyna Łuczak por Gdansk University of Technology, en colaboración con Ph.D Adriana Zaleska-Medynska por la University of Gdansk y Ph.D Patricio Espinoza Montero por la Escuela Politécnica Nacional. La ejecución de este proyecto de investigación se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio del Department of Environmental Technology de la University of Gdansk.

DECLARACIÓN

Yo Micaela Victoria Checa Suárez, declaro que el presente trabajo descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he 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.

MICAELA VICTORIA CHECA SUÁREZ

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, el motor de mi vida, por acompañarme en todo momento y velar cada uno de mis pasos. A mis padres Ángel y Consuelo, por los valores y principios que con todo su amor inculcaron en mí, principales herramientas en el camino de la vida. A mi abuelita, por inundar de amor mi vida, e inspirarme cada día con tu ejemplo. Te amo!

A Patricio Espinoza Montero, por la confianza depositada en mí, y mostrarme el camino hacia el mundo de la ciencia.

A María Belén Aldás, por su tiempo y total dedicación en el desarrollo de este trabajo.

A Adriana Zaleska-Medynska y Justyna Łuczak, por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

A Edwin Robles y su esposa, quienes no dudaron en brindarme su ayuda en esta aventura científica en Polonia.

A Jessy, Pablo y Stalin, con quienes viví momentos inolvidables y fueron mi familia en aquellas lejanas tierras.

A mis entrañables amigos, Katherine Armijos y Diego Galarza, por su apoyo y motivación durante estos años.

DEDICATORIA

A mi abuelita, mi amor eterno.

A mis padres, mi mejor puerto, por iluminar mi camino hacia mis sueños.

A mis hermanos, para quienes espero ser el mejor ejemplo.

A mí, porque he sido capaz de superar todos los retos que hubo en el camino.

CONTENIDO

	CERTIFICACIÓN	I
	AUSPICIO	II
	DECLARACIÓN	III
	AGRADECIMIENTOS	IV
	DEDICATORIA	V
	CONTENIDO	VI
	ÍNDICE DE TABLAS	XI
	ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
	ÍNDICE DE IMÁGENES	XV
	SIMBOLOGÍA Y SIGLAS	XVI
	RESUMEN	XVII
	ABSTRACT	XVIII
	PRESENTACIÓN	XIX
1.1	CAPÍTULO 1	1
	1 INTRODUCCIÓN	1
1.2	OBJETIVOS	2
	1.1.1 OBJETIVO GENERAL	2
	1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
	HIPÓTESIS	3

	ALCANCE	3
	JUSTIFICACIÓN	5
	CAPÍTULO 2	7
1.3		
1.4	2 MARCO TEÓRICO	7
	CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	7
	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	8
2.1	2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .	8
2.2	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	10
2.3	CARACTERÍSTICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES	12
2.4	TEORÍA DE BANDAS	13
2.5		
2.6	EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR.....	13
2.7	SÍNTESIS DE NANO Y MICROESTRUCTURAS - MÉTODO SOLVOTERMAL	
	15
2.8	LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA SÍNTESIS DE NANO Y MICROESTRUCTURAS	
	15
2.8.1.1	2.8.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	16
2.8.1.2	2.8.1.2 Líquidos iónicos apróticos	16
2.9	Líquidos iónicos próticos	16
	CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURAS	17
2.9.1	2.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	17
2.9.2	2.9.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET	17
2.10	2.9.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	17
2.9.4	2.9.4 MICROSCOPIA RAMAN.....	18
2.9.5	2.9.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.....	18
	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	18
2.10.1	2.10.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	18

2.10.2	MÉTODO COLORIMÉTRICO	19
	DETECCIÓN DE ESPECIES ACTIVAS	19
	DETECCIÓN DE INTERMEDIARIOS.....	19
2.11	CAPÍTULO 3	21
2.12	3 METODOLOGÍA	21
	REACTIVOS.....	21
3.1	SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE TiO ₂ ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS	
3.1	MÉTODO SOLVOTERMAL.....	22
3.2	PRUEBAS PRELIMINARES DE FOTOACTIVIDAD.....	24
3.3	CARACTERIZACIÓN - MORFOLOGÍA.....	25
3.4	3.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	25
	3.4.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.	25
	3.4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	25
3.5	CARACTERIZACIÓN - ESTRUCTURA CRISTALINA.....	26
3.6	3.5.1 MICROSCOPIA RAMAN.....	26
	CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.	26
3.7	3.6.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).....	26
	3.6.2 ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA.....	26
3.8	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	26
3.9	3.7.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO	28
	DETECCIÓN DE ESPECIES ACTIVAS DOMINANTES	29
	DETECCIÓN DE INTERMEDIARIOS.....	29
4.1	CAPÍTULO 4	30
	4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
	MORFOLOGÍA	30

4.1.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	30
4.1.2	SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.	32
4.1.3	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	33
	Ti 2p	33
	N 1s.....	34
	C 1s.....	34
4.1.3.1	O 1s.....	36
4.1.3.2		
4.1.3.3	ESTRUCTURA CRISTALINA.....	36
4.1.3.4		
4.2	CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS	37
4.3	4.3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).....	37
4.3	4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.....	39
	DEGRADACIÓN DE FENOL.....	40
4.4	4.4.1 DEGRADACIÓN DE FENOL BAJO LUZ VISIBLE $\lambda > 420\text{nm}$	40
4.5	ESPECIES ACTIVAS DOMINANTES	44
4.6	INTERMEDIARIOS.....	44
	CAPÍTULO 5.....	47
5.1	5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	47
5.2	CONCLUSIONES.....	47
	RECOMENDACIONES.	48
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
	6 ANEXOS.	57
	ANEXO 1.....	58
	SUSPENSIONES COLOIDALES DE TiO₂	58
	ANEXO 2.....	59

CURVA DE CALIBRACIÓN DE FENOL.....	59
ANEXO 3.....	60
RESULTADOS DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL	60
Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO ₂	60
Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO ₂	
6.1 sintetizadas con MIN[Cl].....	60
6.2 Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO ₂	
6.3 sintetizadas con EAN[NO ₃].....	61
6.4 Resultados fotocatalíticos de las micropartículas de TiO ₂ sintetizadas con	
6.4 EAN[Cl].....	62
6.5 Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO ₂	
6.5 sintetizadas con N-HA[<i>l</i>].....	64
ANEXO 4.....	66
ESPECTROS DE FOLUMINISCENCIA.....	66
ANEXO 5.....	68
TABLA RESUMEN DE RESULTADOS XPS.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Sumario de pruebas y análisis realizados para cada una de las muestras de TiO ₂	24
Tabla 4.1 Etiqueta, fracción molar de reactantes ([EAN][NO ₃]:TBOT), propiedades superficiales del TiO ₂ , porcentaje de degradación de fenol.	32
Tabla 4.2 Constante cinética k y porcentaje de degradación de fenol con micropartículas de TiO ₂ _EAN[NO ₃].	43
Tabla 4.3 Resultados del efecto scavenger sobre la eficiencia de la degradación de fenol bajo irradiación de luz visible.	44
Tabla 4.4 Tiempos de retención referencial de los principales intermediarios de la degradación de fenol.	45
Tabla 4.5 Resultados del análisis de HPLC.	46
Tabla 6.1 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ sin ILs.	60
Tabla 6.2 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:10). ..	60
Tabla 6.3 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:8).	60
Tabla 6.4 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:5).	60
Tabla 6.5 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:3).	61
Tabla 6.6 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:2).	61
Tabla 6.7 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _MIN[Cl] (1:1).	61
Tabla 6.8 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:10).	61
Tabla 6.9 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:8). ..	61
Tabla 6.10 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:5).	62
Tabla 6.11 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:3).	62
Tabla 6.12 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:2).	62

Tabla 6.13 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:1).	62
Tabla 6.14 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:10).	62
Tabla 6.15 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:8)...	63
Tabla 6.16 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:5)...	63
Tabla 6.17 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:3)..	63
Tabla 6.18 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:2)...	63
Tabla 6.19 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _EAN[Cl] (1:1)...	63
Tabla 6.20 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:10)..	64
Tabla 6.21 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:8)....	64
Tabla 6.22 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:5)....	64
Tabla 6.23 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:3)....	64
Tabla 6.24 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:2)....	64
Tabla 6.25 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO ₂ _N-HA[I] (1:1)....	65
Tabla 6.26 Composición elemental (en %) y carácter químico de los estados de titanio, oxígeno, carbono y nitrógeno en la capa superficial de partículas de TiO ₂ sintetizadas con EAN, evaluadas mediante XPS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Mecanismo de los procesos de oxidación y reducción fotocatalítica en la superficies del fotocatalizador	12
Figura 2.2 Esquema de las posición de los bordes de banda de semiconductores en contacto con electrolito acuoso a pH=0 con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).....	14
Figura 2.3 Representación de las fases cristalinas de TiO ₂ : anatasa, rutilo y brookita	14
Figura 2.4 Mecanismo de degradación de fenol. (a) hidroquinona, (b) catecol, (c)p-benzoquinona, (d) o-benzoquinona, (e)ácido maleico, (f) ácido oxálico, (g) ácido fórmico	20
Figura 3.1 Estructura química de ILs: (a) cloruro de 1-metilimidazolio MIN[Cl], (b) nitrato de etilamonio EAN[NO ₃], (c) Cloruro de etilamonio EAN[Cl], (d) ioduro de N-hexilamonio N-HA[I]	22
Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso de síntesis de partículas de TiO ₂ en presencia de líquidos iónicos.....	23
Figura 4.1 Imágenes SEM y distribución de tamaño de partícula de TiO ₂ obtenido mediante método solvotermal: (a) sin IL, (b) con [EAN][NO ₃] 1:8, (c) con [EAN][NO ₃] 1:1	31
Figura 4.2 XPS-Espectro C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c), Ti 2p (d) de TiO ₂ sintetizado con [EAN][NO ₃] 1:1	35
Figura 4.3 Espectro RAMAN de TiO ₂ sintetizado (a) sin IL, con IL en fracciones molares 1:2 – 1:10 de [EAN][NO ₃]:TBOT; (b) con [EAN][NO ₃] 1:1 a diferentes tiempos de cristalización.....	36
Figura 4.4 Espectro UV-Vis de MPs de TiO ₂ sintetizado en presencia de: a) cloruro de 1-metilamonio; b) nitrato de etilamonio; c) cloruro de etilamonio; d) ioduro de N-hexilamonio	38
Figura 4.5 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO ₂ sintetizado en presencia de nitrato de etilamonio EAN[NO ₃].....	39

Figura 4.6 Degradación fotocatalítica de fenol con MPs de TiO ₂ sintetizadas en presencia de: a) MIN[Cl], b) EAN[NO ₃], c) EAN[Cl], d) N-HA[I]	41
Figura 4.7 Cinética de la reacción de degradación de fenol utilizando micropartículas de TiO ₂ sintetizado con EAN[NO ₃].....	43
Figura 6.1 Curva de calibración de fenol.....	59
Figura 6.2 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO ₂ sintetizado en presencia de cloruro de 1-metilimidazolio MIN[Cl]. Emisión $\lambda = 300$ nm.	66
Figura 6.3 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO ₂ sintetizado en presencia de cloruro de etilamonio EAN[Cl]. Emisión $\lambda = 300$ nm.....	66
Figura 6.4 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO ₂ sintetizado con Ioduro de N-hexilamonio N-HA[I]. Emisión $\lambda = 300$ nm.....	67

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 3.1 Reactor de fotodegradación.	27
Imagen 3.2 Jeringas y filtros ($\varnothing= 0.2 \mu\text{m}$) utilizados para la colección y posterior filtración de las muestras	27
Imagen 3.3 Espectrofotometro UV-VIS Evolution 220, Thermo-Scientific.....	28
Imagen 3.4 Solución de fenol derivatizada con p-nitroanilina y aforada a 10 ml..	28
Imagen 6.1 Suspensiones coloidales con 1, 2 o 3 lavados, de MPs de TiO_2 sintetizadas con $\text{EAN}[\text{NO}_3]$ a diferentes fracciones molares	58

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
ILs	Ionic Liquids (Líquidos Iónicos)
TBOT	Tetrabutóxido de titanio IV
EtOH	Etanol
BuOH	Butanol
MIN[Cl]	Cloruro de 1-metilimidazolio
EAN[NO₃]	Nitrato de etilamonio
EAN[Cl]	Cloruro de etilamonio
N-HA[I]	Ioduro de N-hexilamonio
SC	Semiconductor
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conducción
A_{ads}	Aceptor de e ⁻ adsorbido a la superficie del catalizador
D_{ads}	Donador de e ⁻ adsorbido a la superficie del catalizador
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
BET	Brunauer Emmett y Teller Adsorption Model (Modelo de adsorción Brunauer Emmet y Teller)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía líquida de alto rendimiento)
MPs	Micropartículas

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la actividad fotocatalítica del TiO₂ sintetizado con ILs, bajo luz visible, mediante la degradación de fenol como contaminante modelo. Siguiendo la metodología reportada previamente por (Paszkievicz, 2016), el TiO₂ fue sintetizado a partir de tetrabutóxido de titanio (TBOT), bajo el método solvotermal a 180°C, en presencia de líquidos iónicos tales como cloruro de 1-metilimidazolio, nitrato de etilamonio, cloruro de etilamonio, ioduro de N-hexilamonio en fracciones molares 1:1 a 1:10.

Las micropartículas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), superficie BET, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía RAMAN, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopía de luminiscencia. Los experimentos fotocatalíticos se realizaron en fase acuosa, bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 420$ nm) durante 60 minutos.

Todas las micropartículas de TiO₂, reportaron porcentajes de degradación de fenol mayores al registrado por el TiO₂ libre ILs, evidenciando un mejoramiento de la actividad fotocatalítica.

Las micropartículas de TiO₂ sintetizadas en presencia de nitrato de etilamonio (TiO₂_EAN[NO₃] (1:1)), alcanzaron el mayor porcentaje de degradación de fenol, con un 81% y una velocidad de reacción de 1.14 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados de la espectroscopía UV-vis, revelan un crecimiento en el rango de absorción hacia el espectro visible, como resultado del dopaje intersticial de nitrógeno y la presencia de carbono en la superficie del catalizador, evidenciado en los análisis XPS. Por otra parte, de acuerdo a la espectroscopía RAMAN, se tiene una fase cristalina mixta de anatasa-rutilo. Estos resultados corresponden bien con el cambio de la fotoactividad del TiO₂.

ABSTRACT

In this research project, the photocatalytic activity under visible light of the TiO₂ microparticles with ILs-assisted solvothermal synthesis have been studied.

Following the methodology reported by (Paszkievicz, Łuczak, Lisowski, Patyk, & Zaleska-Medynska, 2016), TiO₂ microparticles were successfully synthesized via solvothermal method at 180°C, assisted by ionic liquids such as methylimidazolium chloride, ethylammonium nitrate, ethylammonium chloride, N-hexylammonium iodide, in a molar ratio of 1:1 to 1:10.

Microparticles were characterized using scanning electron microscopy (SEM), BET surface area, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), RAMAN microscopy, UV-vis spectroscopy and luminescence spectroscopy. Photocatalytic tests were carried out in aqueous phase for 60 min under visible light irradiation.

All TiO₂_ILs microparticles showed higher percentage of phenol degradation than TiO₂ without ILs, proving an improvement of the photocatalytic activity.

Microparticles synthesized with ethylammonium nitrate (TiO₂_EAN[NO₃] (1:1)), achieved the best phenol degradation (81%) and a reaction rate of 1.14 μmol.L⁻¹.min⁻¹. Uv-vis results expose a broadened absorption range to the visible spectrum, due to interstitial nitrogen doping and the presence of carbon species on the photocatalyst surface. Furthermore, Raman results revealed a mixed crystalline phase of anatase-rutile in the TiO₂ microparticles. These results show a correlation with the enhancement of photocatalytic activity of TiO₂.

PRESENTACIÓN

El presente proyecto de investigación se encuentra estructurado en 5 capítulos, los cuales se detallan a continuación:

El primer capítulo contiene la introducción, alcance y justificación que sustentan este proyecto.

El segundo capítulo “Marco Teórico”, describe conceptos relacionados a la contaminación del agua. A su vez se plantea el uso de Procesos de Oxidación avanzada (POAS), con énfasis en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Por último, se presenta una breve descripción de los métodos de caracterización y evaluación fotocatalítica utilizados en esta investigación.

El tercer capítulo “Metodología”, describe los procesos de síntesis, caracterización de morfología y estructura, y pruebas de evaluación fotocatalítica de las partículas de TiO_2 . Además, se incluye una galería de imágenes de los equipos utilizados.

El capítulo 4 “Resultados y Discusión”, contiene fotografías de las muestras sintetizadas, y un análisis de los resultados obtenidos de caracterización de las micropartículas y degradación de fenol bajo luz visible.

El capítulo 5, contiene las conclusiones de acuerdo con los objetivos de este proyecto y recomendaciones que pueden contribuir a investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Ecuador posee una gran riqueza hídrica, con una disponibilidad per cápita de 21.067 m³/año/habitante (SENAGUA, 2012). Sin embargo, la contaminación química y biológica de las fuentes superficiales de agua es un problema serio, que se incrementa año tras año como consecuencia del crecimiento poblacional y el desarrollo productivo (UN-Water, 2011).

Las descargas de residuos domésticos e industriales son la principal causa de contaminación del agua, y su estrategia de tratamiento depende del tipo de contaminantes presentes. En Latinoamérica, el 70% de las aguas residuales reciben tratamiento, y en Ecuador, apenas el 8% (Batista, 2013; Cabrera, Garcés, & Paredes, 2012).

El fenol es uno de los contaminantes más comunes del agua, es recalcitrante y su toxicidad está relacionada con la formación de radicales libres. Debido a su incompleta remoción durante el tratamiento de aguas residuales, es muy abundante en los efluentes secundarios. Es por esto que se busca nuevos métodos de eliminación de trazas de este tipo de contaminantes para minimizar su acumulación en el ambiente, sobre todo antes de la utilización directa o indirecta del agua (Ewelina Grabowska, Reszczyńska, & Zaleska, 2012; Michałłowicz & Duda, 2007).

Una alternativa tecnológica en el tratamiento de agua con contaminantes recalcitrantes y refractarios son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), que permiten la transformación de este tipo de contaminantes a productos con mayor nivel de biodegradabilidad y remoción. Su efectividad está basada en la oxidación de componentes orgánicos mediante la producción de radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (García, 2007; Lee & Park, 2013).

Desde 1972, con el descubrimiento de Fujishima y Honda sobre la separación fotocatalítica del agua usando electrodos de TiO_2 , la comunidad científica concentró esfuerzos en el desarrollo de fotocatalizadores con aplicaciones tanto ambientales como energéticas. Adicionalmente, para 1977 se abrió un nuevo camino dirigido hacia el uso de catalizadores en procesos de degradación de contaminantes de importancia ambiental,

esto a raíz del primer reporte de reducción de CN^- en agua mediante el uso de TiO_2 como fotocatalizador, investigación atribuida a Frank y Bard (Ewelina Grabowska et al., 2012; Simonsen, 2014).

Actualmente, la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 , como alternativa en el tratamiento de aguas residuales es uno de los POA más ampliamente desarrollados, esto debido a que provee de una eficiente ruta de degradación de contaminantes orgánicos como el fenol (Borges, Sierra, Cuevas, García, & Esparza, 2016).

El TiO_2 es el catalizador más utilizado en lo a que fotocatálisis se refiere, debido a su eficiencia de oxidación. La actividad fotocatalítica del TiO_2 puede ser regulada con la utilización de una adecuada ruta de preparación, que permita el control de sus propiedades tanto físicas como químicas. En el presente trabajo se propone la síntesis solvotermal de micropartículas de TiO_2 , asistida con líquidos iónicos, en el que se pretende analizar el efecto de los ILs en la morfología y fotoactividad del TiO_2 y consecuentemente sobre la eficiencia de degradación de fenol en solución.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la degradación fotocatalítica de fenol bajo luz visible con dióxido de titanio (TiO_2) sintetizado con líquidos iónicos.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar micropartículas de TiO_2 en líquidos iónicos mediante método solvotermal, para su uso como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de fenol.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), superficie específica BET, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía RAMAN, espectroscopía de luminiscencia UV-Vis, para la determinación de propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y ambiente químico superficial de las partículas de TiO_2 .

- Estudiar la efectividad de las micropartículas de TiO_2 en la fotodegradación de fenol bajo luz visible mediante el método colorimétrico, para obtener el porcentaje de degradación del fenol después de 60 minutos de irradiación.
- Determinar las principales especies activas responsables de la fotodegradación de fenol bajo luz visible, por medio del efecto “scavenger”, para conocer el mecanismo de degradación de fenol.
- Evaluar la efectividad de TiO_2 en el proceso de fotodegradación, mediante confrontación de resultados con fotocatalizadores sintetizados por otros métodos (sin ILs), con el fin determinar los efectos de los ILs sobre el proceso de fotodegradación de fenol.

HIPÓTESIS

1.2

El dióxido de titanio (TiO_2) sintetizado en líquidos iónicos es capaz de degradar fotocatalíticamente fenoles en solución bajo irradiación con luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

1.3

ALCANCE

La fotocatálisis heterogénea con TiO_2 , presenta aún varias limitaciones para su aplicación a gran escala, como su baja eficiencia bajo luz visible, lo cual la hace poco competitiva frente a otras tecnologías (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013; Kommineni et al., 2000). Además, es importante mejorar la separación de cargas, y reducir la tasa de recombinación de pares electrón agujero (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000b; Saravanan, Gracia, & Stephen, 2017). La cristalinidad, área superficial específica, tamaño de partícula del catalizador, son factores determinantes en la eficiencia de la degradación fotocatalítica de contaminantes, los cuales pueden ser controlados mediante la adición de líquidos iónicos en el proceso de síntesis de nano y micropartículas de TiO_2 (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013; Paszkiewicz et al., 2016).

Sin embargo, todavía existen muchas incertidumbres respecto a su efecto en el crecimiento de nano- y micropartículas, ya que la interacción del IL en los procesos de síntesis, depende de sus propiedades físico-químicas, derivadas de su configuración catión-anión, la cual puede ser amplia (Paszkiewicz et al., 2016).

El presente trabajo pretende contribuir con nueva información relativa a la utilización de ILs en la ingeniería de los nano y micromateriales, que pueden utilizarse para la creación de modelos y simulaciones basados en teoría y pruebas experimentales, que permitan el diseño y fabricación de nano- y micropartículas con las características física y estructurales requeridas para un buen rendimiento fotocatalítico.

En esta investigación, las micropartículas de TiO_2 fueron sintetizadas mediante el método solvotermal, en presencia de varios líquidos iónicos $\text{MIN}[\text{Cl}]$, $\text{EAN}[\text{NO}_3]$, $\text{EAN}[\text{Cl}]$ y $\text{N-HA}[\text{I}]$, con el fin de lograr un crecimiento controlado de partículas y posiblemente mejorar su actividad fotocatalítica, tal como lo reportan publicaciones recientes (Anicai et al., 2015; Dai, He, Yuan, Wang, & Fang, 2014; Paszkiewicz et al., 2016; S. Yu et al., 2014; Zhang et al., 2015; Łuczak, Paszkiewicz, Krukowska, Malankowska, & Zaleska-Medynska, 2016a, 2016b). La selección de los ILs se realizó en base a estudios previos, obtenidos del proyecto intitulado "Influence of the ionic liquid structure on the interactions with TiO_2 particles in ionic liquid assisted hydrothermal synthesis" dirigido por Ph.D. Justyna Łuczak y del cual este trabajo forma parte. Para todas las síntesis se utilizó TBOT como precursor, con una fracción molar de TBOT:IL de 1:1 a 1:10.

Se realizó las respectivas pruebas de evaluación de fotoactividad de todas las series sintetizadas de TiO_2 bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), mediante el seguimiento de la degradación fotocatalítica de fenol en solución, como contaminante modelo, debido a que se trata de un contaminante recalcitrante en los procesos de tratamiento convencionales, y ha sido muy estudiado por la comunidad científica en tecnologías emergentes como la fotodegradación de contaminantes, por lo que se cuenta con basta información al respecto (Ahmed, Rasul, Martens, Brown, & Hashib, 2010; Dewidar, Nosier, & El-Shazly, 2017; Diak, Grabowska, & Zaleska, 2015; Ewelina Grabowska et al., 2012; Okamoto, Yamamoto, Tanaka, & Itaya, 1985; Wei & Wan, 1992).

Las pruebas de caracterización, fueron encaminadas a aquella serie que arrojó mejores resultados en la degradación fotocatalítica de fenol, concentrando los esfuerzos en estudiar el mejoramiento de la actividad fotocatalítica esperado por influencia de ILs.

Se realizaron pruebas de scavengers, con el fin de determinar la especie activa responsable de la degradación fotocatalítica de fenol.

JUSTIFICACIÓN

Cada día las fuentes de agua dulce se reducen por la contaminación. La gran variedad de sustancias químicas presentes en el agua por descarga de residuos líquidos urbanos y principalmente industriales, que por su alta estabilidad química y baja biodegradabilidad, resisten tratamientos convencionales, representa una de las motivaciones de la comunidad científica para la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes trazas después del proceso de tratamiento (Dewil, Mantzavinos, Poullos, & Rodrigo, 2017; Robert & Malato, 2002; Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2014).

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , catalogada como un POA, es una de las tecnologías emergentes más estudiadas actualmente, debido a que no es selectiva, opera bajo presión y temperatura ambiente y degrada eficazmente contaminantes recalcitrantes, sin la producción de lodos u otras corrientes de contaminantes (Dewil et al., 2017).

La mayoría de fotocatalizadores por su configuración de bandas, solo se activan fotocatalíticamente bajo luz ultravioleta o cerca del UV, tomando en cuenta que la radiación UV representa apenas el 5% u 8% de la luz solar, mientras que la luz visible constituye un 40% del recurso (Lens, Virkutyte, Jegatheesan, & Al-Abed, 2013).

Es así que, uno de los retos es lograr establecer la utilización de luz solar, como una alternativa viable, que permita la aplicación de esta tecnología a gran escala y en zonas donde los recursos energéticos son escasos (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

El dopaje de catalizadores es una de las alternativas más estudiadas para lograr este objetivo, con un sin número de trabajos enfocados exclusivamente en esa línea, convertir la fotocatalisis heterogénea en alternativa verde y competitiva frente a otras tecnologías. Sin embargo, con el fin de obtener resultados significativos bajo irradiación de luz visible, es preciso focalizar los esfuerzos en factores adicionales a la modificación del material, como la forma de partícula, topología de poros y área superficial, etc., propiedades cruciales para un buen rendimiento (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013; Paszkiewicz et al., 2016).

Por esta razón, el presente trabajo, propone la utilización de líquidos iónicos en la síntesis de fotocatalizadores (TiO_2), que por sus propiedades físico-químicas permiten mayor

control del crecimiento de partículas, con efectos directos sobre propiedades físicas y estructurales anteriormente mencionadas, como lo reportan varias publicaciones (Alammar, Noei, Wang, & Mudring, 2013; Anouti & Jacquemin, 2014; Ding et al., 2007; Gindri et al., 2014; Nakashima & Kimizuka, 2003; Paszkiewicz et al., 2016; Łuczak et al., 2016a).

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO.

CONTAMINACIÓN DEL AGUA

2.1 La contaminación del agua, se define como la pérdida de las condiciones aptas para los usos a los cuales el agua estaba destinada, a consecuencia de alteraciones físicas, químicas o biológicas, por la introducción directa o indirecta de sustancias o energía (Sierra Ramírez, 2011).

La contaminación puede ser de origen natural o antropogénico. Las fuentes antropogénicas de contaminación generan alto impacto referente a la salud pública, ya que su naturaleza y tipo de contaminantes que generan son muy variados. Las fuentes antropogénicas están estrechamente ligadas con actividades productivas como minería, producción de petróleo, agricultura, etc. Adicionalmente, la contaminación también puede estar ligada a factores sociales, como el crecimiento demográfico, urbanización, movimientos migratorios, e incluso puede deberse a patrones culturales relacionados con la economía de consumo (Albert, 2004).

A nivel mundial, la disponibilidad de agua disminuye a causa de la contaminación, y paralelamente, la demanda de este recurso va en aumento a consecuencia del constante crecimiento demográfico, industrial y productivo. Con este panorama, se prevé que para el 2025, la mitad de la población vivirá con escasez de agua, y 25 años más tarde, la demanda hídrica habrá aumentado un 55% (OMS, 2017; ONU, 2015).

En los países en vías de desarrollo, más del 80% de aguas residuales, son descargadas sin tratamiento previo, causando la contaminación de fuentes superficiales de agua (UNESCO, 2017). Es así que, 159 millones de personas a nivel mundial se abastecieron de agua superficial no tratada en 2015 (OMS, 2017).

Entre los principales contaminantes del agua se tiene:

- Sólidos en suspensión
- Materia orgánica biodegradable
- Materia orgánica refractaria

- Nutrientes
- Metales pesados
- Patógenos

Por otro lado, muchos de los sistemas de tratamiento actualmente utilizados presentan fuertes limitaciones en la depuración de aguas industriales y de tipo urbano, debido a la presencia de sustancias recalcitrantes y/o refractarias que no pueden ser degradadas por tratamientos convencionales a causa de su alta estabilidad química y baja biodegradabilidad. Muchas de estas sustancias disminuyen la efectividad de los tratamientos biológicos, al inhibir la actividad de los organismos utilizados (García, 2007; Ewelina Grabowska et al., 2012).

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.2

Los sistemas de tratamiento tradicionales parecen no ser suficientes frente a contaminantes persistentes o de vertido continuo, tales como fenoles, fármacos, plaguicidas, etc., por lo que se demanda una unidad de tratamiento adicional que contribuya en la disminución de trazas de contaminantes recalcitrantes (Ewelina Grabowska et al., 2012; Osorio, Torres, & Sánchez, 2010).

Los POAs, se definen como procesos a temperatura ambiente que involucran la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes (2,8 V vs SHE) y no selectivo, que en cantidades suficientes permiten la remoción, modificación y/o mineralización de contaminantes recalcitrantes, presentes en residuos líquidos municipales e industriales y agua potable (Forero, Ortiz, & Rios, 2005; Munter, 2001; Shammas, Wang, & Hung, 2012; Trapido, 2007).

2.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los POAs se clasifican en: homogéneos, cuando el catalizador y el sustrato forman una sola fase; y heterogéneos, cuando la combinación de catalizador y sustrato en estado líquido y sólido, forman dos fases (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2013). Por otro lado, también pueden distinguirse dos grupos: tecnologías establecidas, las cuales han sido probadas en el tratamiento de residuos líquidos industriales; y tecnologías emergentes,

que aún presentan limitaciones para tratamiento de agua a gran escala (Kommineni et al., 2000).

Entre las principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada se tiene:

Tecnologías Establecidas

- **Peróxido de hidrógeno/Ozono (H_2O_2/O_3)**

La generación de radicales hidroxilo se realiza a partir de la descomposición del ozono por efecto del peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Por otro lado, el H_2O_2 es un potente oxidante (1,7 V vs SHE) (Archer, 2008), y combinado con el O_3 (2,07 V vs SHE) (Parsons, 2004), potencializan la oxidación de la carga orgánica. Es un método costoso, pero eficiente, pudiendo oxidar rápidamente trazas de contaminantes del orden de partes por billón (ppb) (Forero et al., 2005). Sin embargo, altas cantidades de H_2O_2 , potencializan el crecimiento microbiano (Kommineni et al., 2000).

- **Ozono/Irradiación ultravioleta (O_3/UV)**

Se basa en la generación de radicales hidroxilo a partir de la irradiación de agua ozonificada con luz ultravioleta. La producción de $\cdot OH$ es más eficiente que por el método H_2O_2/O_3 . La turbidez puede interferir con la luz UV (Kommineni et al., 2000).

- **Peróxido de hidrógeno/Irradiación ultravioleta (H_2O_2/UV)**

Producción de $\cdot OH$ a partir de irradiación de peróxido de hidrógeno con luz UV. La turbidez puede interferir con la luz UV. Sin embargo, cuando se combina con pre o post cloración, puede dar paso a la formación de compuestos trihalometanos (Kommineni et al., 2000; OMS, 2006).

Tecnologías Emergentes

- **Irradiación con haz de electrones de alta energía**

Generación de varios radicales altamente reactivos ($\cdot OH$) los cuales reaccionan con los contaminantes produciendo productos intermedios. La turbidez no limita el proceso de irradiación. Sin embargo, no existen aplicaciones a gran escala (Kommineni et al., 2000).

- **Sonicación/Cavitación hidrodinámica.**

Se trata de la formación de burbujas de cavitación mediante el aporte energético del sonido, las cuales crecen hasta implosionar, liberando energía suficiente para descomponer sustancias con alto potencial de formación de especies reactivas, tales como $\bullet\text{OH}$, H^+ y H_2O_2 (Sing, 2001).

- **Reacciones Fenton**

La generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y adicionalmente radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet), se da partir de la degradación de H_2O_2 con Fe(II) , en medio ácido (Rubio-Clemente et al., 2014). Esta tecnología requiere un sistema adicional de extracción de hierro (Kommineni et al., 2000).

- **Fotocatálisis heterogénea con TiO_2**

Se basa en la producción de especies reactivas (h^+ , e^- , $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$), mediante la activación de materiales semiconductores (TiO_2). La formación de H_2O_2 como intermediario, puede beneficiar los procesos de oxidación al registrar un potencial de oxidación de 1,7 V (Kommineni et al., 2000; Parsons, 2004).

2.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea está calificada como un POA, al involucrar la producción de radicales altamente reactivos, con un elevado potencial de oxidación (2,8 V), capaces de descomponer contaminantes orgánicos de difícil degradación (Giraldo, Mejía, & Arango, 2012; Llanes, Yaneth, & Mera Benavides, 2011b; Parsons, 2004).

El proceso consiste en la aceleración o iniciación de una fotorreacción en presencia de un semiconductor (SC), donde al incidir un haz de luz con energía igual o superior a la banda prohibida del semiconductor, un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) es excitado, elevando su nivel energético lo suficiente para que este se transfiera a la banda de conducción (BC), dejando un agujero (h^+) en la banda de valencia, como se muestra en la ecuación (2.1) (Robert & Malato, 2002).



Como resultado se tiene un par electrón-hueco que llevara a cabo reacciones de óxido-reducción, siendo los responsables de la generación de especies activas ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, e^- ,

h^+), principales actores en la degradación de contaminantes (Llanes, Yaneth, & Mera Benavides, 2011a; Ohtani, 2010, 2013; Yasmina, Mourad, Mohammed, & Khaoula, 2014).

En general, el mecanismo del proceso fotocatalítico se resume de la siguiente manera, como se muestra en la **Figura 2.1**:

Después de la fotogeneración de los portadores de carga, estos emergen a la superficie del fotocatalizador, en dónde el electrón libre procedente de la banda de conducción es atrapado por el oxígeno adsorbido o disuelto en agua, produciendo un radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (Ver, ecuaciones (2.5) y (2.6)), mientras que el agujero reacciona con los grupos (OH^-) del agua o reactantes adsorbidos o cercanos a la superficie (R_{ads}), generando un radical hidroxilo ($\bullet OH$); tal como se muestra en las ecuaciones (2.2) a (2.4). Como consecuencia, el flujo neto de los electrones será nulo, generando reacciones simultaneas de óxido-reducción que permiten la mineralización de contaminantes (Floresyona et al., 2017; Llanes et al., 2011a; López-Ojeda et al., 2011; Pelaez et al., 2012; Robert & Malato, 2002).



Por otro lado, en ausencia de donadores (D) o aceptores (A) de electrones, los electrones y huecos fotogenerados pueden recombinarse (Robert & Malato, 2002):



La actividad fotocatalítica del semiconductor depende de su ancho de banda prohibida, característica que determina la naturaleza e intensidad de irradiación requerida para la activación del catalizador. Además, la naturaleza del medio de reacción, determinada por la cantidad de fotocatalizador, capacidad de adsorción de reactantes en la superficie, contenido de agua para la producción de ($\bullet OH$) y concentración de contaminantes son

factores determinantes en el proceso de degradación (L. Liu et al., 2008; Yasmina et al., 2014).

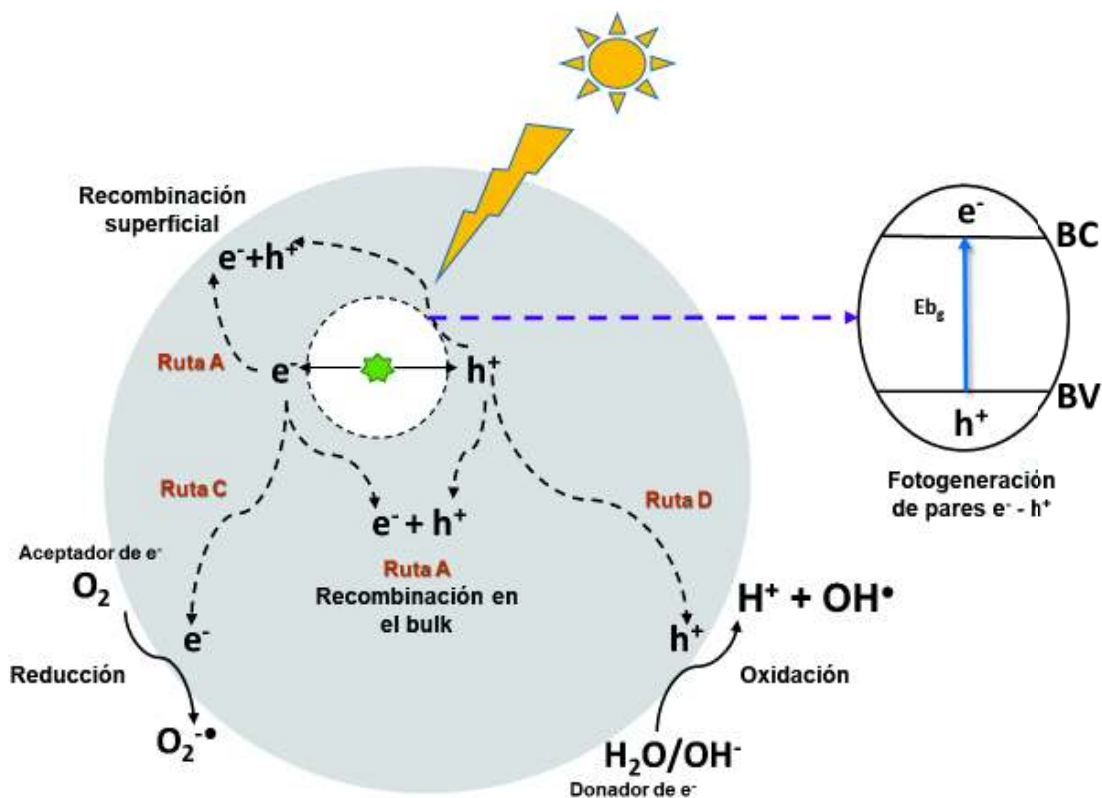


Figura 2.1 Mecanismo de los procesos de oxidación y reducción fotocatalítica en la superficies del fotocatalizador. (Sahoo, Martha, & Parida, 2016)

ELABORACIÓN: CHECA, M

2.4

CARACTERÍSTICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores que por su estructura electrónica son capaces de generar portadores de carga electrón-hueco, al ser irradiados con luz de apropiada longitud de onda (Khan, Adil, & Al-Mayouf, 2015).

El fotocatalizador "ideal" debe gozar de una combinación electrónica apropiada, convenientes propiedades de absorción de luz, buena generación de portadores de carga, adecuada tasa de recombinación, favorable tiempo de vida de los portadores de carga, alta área superficial, estabilidad y reusabilidad (Khan et al., 2015; Pelizzetti & Minero, 1994).

TEORÍA DE BANDAS

Los semiconductores fotocatalíticos son generalmente óxidos o halogenuros, que tiene por estructura una red cristalina tridimensional infinita, en la que por la cercanía de sus átomos se produce el solapamiento de orbitales atómicos, y como consecuencia se obtiene una configuración de electrones deslocalizados. Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red, es así que, de acuerdo a la densidad de niveles electrónicos en un intervalo de intensidad de energía, la estructura electrónica se organiza en bandas, que en semiconductores se las identifica como banda de valencia y banda de conducción. La ubicación de dichas bandas determina la energía necesaria para la excitación de las partículas (Candal, Bilmes, & Blesa, 2001; Toscano Moreno, 2015).

Es así que una de las principales características de los semiconductores está precisamente en su estructura de bandas, la cual está compuesta por una banda de baja energía totalmente cargada electrónicamente (banda de valencia) y una banda de alta energía libre de electrones (banda de conducción), que están separadas por una brecha energética conocida como banda prohibida. El ancho de banda prohibida es determinante en el proceso de fotocatalisis, ya que permite la formación de un campo eléctrico el cuál evita la recombinación entre electrones y agujeros lo cual incrementa su fotoactividad, convirtiéndose así en ventaja de los semiconductores frente a otros materiales como metales y aislantes (Candal et al., 2001; Pelizzetti & Minero, 1994).

De esta manera, el potencial de fotogeneración de cargas de un semiconductor, esta determinado por la posición de las banda de conducción y banda de valencia, sus posiciones energéticas estan realcionadas con el pH de Nerstian, que establece un decrecimiento de 59 mV por unidad de pH (Simonsen, 2014). Es por esto que, la posición de los bordes de banda de un semiconductor, puede ser determinada mediante el uso de un electrodo normal de hidrógeno (NHE) o estándar (SHE) (Simonsen, 2014; Tamirat et al., 2016). La **Figura 2.2** presenta un esquema de la posición de bordes de banda de varios seminconductores respecto al electrodo normal (NHE).

EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

El TiO_2 es el semiconductor más comúnmente utilizado en fotocatalisis, ya que, al poseer gran área superficial, es más reactivo que otros semiconductores. Además, es

químicamente estable, inocuo, abundante y de costo relativamente bajo (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010; Fujishima, Rao, & Tryk, 2000a; Jiang et al., 2017; Müller & Nowack, 2010).

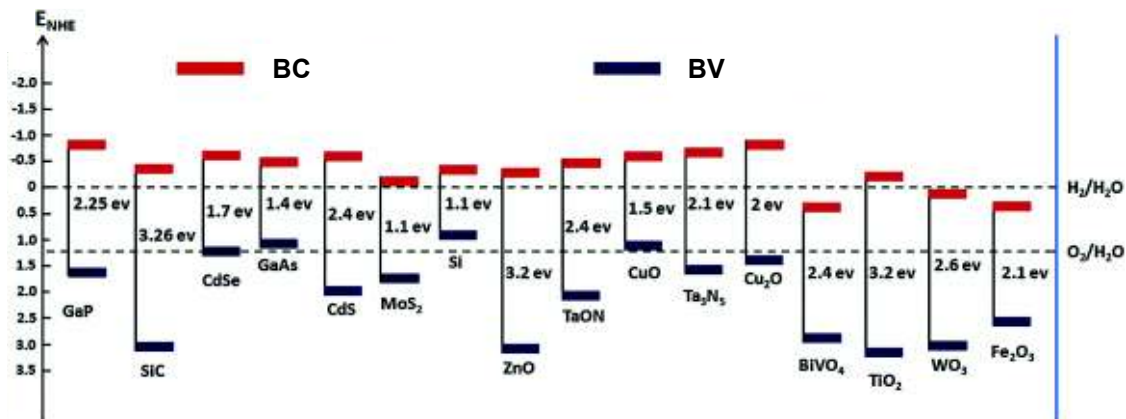


Figura 2.2 Esquema de las posición de los bordes de banda de semiconductores en contacto con electrolito acuoso a pH=0 con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) (Tamirat, Rick, Dubale, Su, & Hwang, 2016)

El TiO_2 tiene un ancho de banda prohibida de alrededor de 3,2 eV, por lo que solo se activa bajo irradiación de luz UV, equivalente al 5% de la luz solar (Floresyona et al., 2017).

Existe tres fases cristalinas del TiO_2 basados en arreglos tridimensionales de TiO_6 octaédrico: anatasa, rutilo y brookita, como se observa en la **Figura 2.3**.

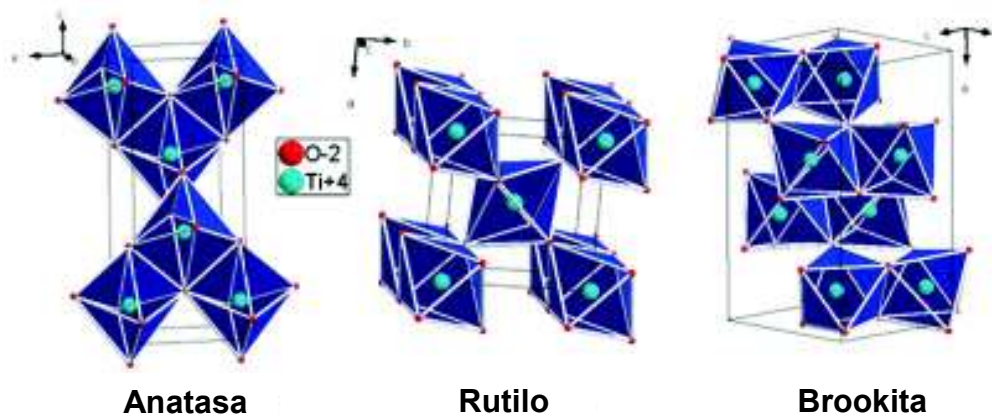


Figura 2.3 Representación de las fases cristalinas de TiO_2 : anatasa, rutilo y brookita (Dambournet, Belharouak, & Amine, 2010)

Cada una de ellas con propiedades estructurales características, donde rutilo en su forma bulk es la fase más estable en términos termodinámicos, sin embargo, cuando el tamaño de partícula del TiO_2 es menor a 14 nm, la fase anatasa es más estable termodinámicamente (Fazio, Ferrighi, & Di Valentin, 2015).

El primer reporte de TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos data de 1977, cuando Frank y Bard probaron el uso de TiO_2 para la descomposición de cianuro en agua. Los resultados de su investigación proporcionaron bases importantes en el campo de la degradación de contaminantes de importancia ambiental (Fujishima et al., 2000a).

SÍNTESIS DE NANO Y MICROESTRUCTURAS - MÉTODO

2.7 SOLVOTERMAL

El método hidrotermal o solvotermal permite la fabricación de cristales con buena integridad y alta pureza, debido al medio isotrópico de alta presión y débil gradiente de temperatura en el autoclave, creando el ambiente óptimo para el crecimiento de cristales (L. Wang, Yang, Zhao, Zhang, & Yang, 2011). La formación de partículas de TiO_2 ocurre mediante pequeños procesos que se resumen en hidrólisis y condensación (Cargnello, Gordon, & Murray, 2014; Chemseddine & Moritz, 1999).

Hidrólisis: rompimiento de enlaces por la incorporación de uno o ambos iones formados en la descomposición del agua (Flores, Caballero, & Moreira, 2008).

Reacción de condensación: reacción entre dos o más reactantes, que se combinan para producir un solo producto principal acompañado de la formación de agua (McNaught & Wilkinson, 1997).

LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA SÍNTESIS DE NANO Y MICROESTRUCTURAS

Los líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés) son sales de iones, con un punto de fusión por debajo de los 100°C , compuestos generalmente por un catión orgánico de gran tamaño y una parte aniónica de naturaleza orgánica o inorgánica (Alammar et al., 2013). Entre sus características más importantes están su baja presión de vapor, alta polaridad, amplio rango líquido, no inflamable, alta estabilidad térmica, alta viscosidad,

baja tensión superficial y estructura adaptable, propiedades que potencializan su uso como medio de reacción de nano y micropartículas, además de actuar como agente estabilizante (Ding et al., 2007; Gindri et al., 2014; Szilagyi et al., 2014; Łuczak et al., 2016a). De acuerdo a estas propiedades, los iones líquidos pueden desempeñar el papel de: solvente, plantilla suave (auto-ensamblaje molecular), agente estructural y promotor de la reducción de precursor (Dai et al., 2014; Paszkiewicz et al., 2016; Łuczak et al., 2016a).

En general, los mecanismos de producción de partículas coloidales presentan dificultades relacionadas al movimiento browniano propio de este tipo de sistemas, el cual puede resultar en la aglomeración de partículas (proceso reversible) o en su defecto la agregación de las mismas (proceso irreversible), limitando su desempeño como catalizadores por lo que se requiere del uso de un agente estabilizador que permita controlar el crecimiento de partículas (Anouti & Jacquemin, 2014).

Entre los mecanismos de estabilización de las partículas coloidales producto de interacciones con líquidos iónicos, se tiene: estabilización electrostática, estérica, estabilización mediante ligantes, estabilización mediante soluciones micelares, estabilización por solvatación. Estos mecanismos nacen de la interacción entre fuerzas intermoleculares de Coulomb, Van der Waals, interacciones π - π y enlaces de hidrógeno, al crear regiones hidrofóbicas e hidrofílicas, que dan paso a la formación de estructuras altamente organizadas a escala nanomolecular (Antonietti, Kuang, Smarsly, & Zhou, 2004; Łuczak et al., 2016a).

2.8.1.4 2.8.1 CLASIFICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Líquidos iónicos apróticos

Los líquidos iónicos apróticos (AILs, por sus siglas en inglés), están usualmente constituidos por grandes cationes orgánicos no protonados, derivados de imidazolio, amonio, piridinio, fosfonio y otros, y pequeños aniones de la familia de los haluros como el $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{Br}^-]$. Por lo tanto, no tienen capacidad de formación de enlaces de hidrógeno. (Paszkiewicz et al., 2016).

Líquidos iónicos próticos

Los líquidos iónicos próticos (PILs, por sus siglas en inglés), se forman a través de la transferencia de un protón de un ácido Brønsted a una base Brønsted, generando sitios de

donantes y aceptores que dan paso a la formación de enlaces de hidrógeno, los cuales previenen la aglomeración de partículas mediante el incremento de la tasa de nucleación (Anouti & Jacquemin, 2014; Greaves & Drummond, 2008).

Por otro lado, su síntesis química es simple y económica, y existen indicios de presentar bajo perfil toxicológico y mejor biodegradabilidad que los AILs (Acosta Cordero, Pérez Ones, & Zumalacárregui de Cárdenas, 2016; Peric et al., 2013).

CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURAS

2.9

2.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se basa en la emisión de un haz de electrones de alta energía, que al interactuar con el espécimen emite rayos X, electrones primarios retro-dispersados y electrones secundarios. Los electrones secundarios (de rebote) son registrados por el microscopio electrónico, las señales generadas se traducen a una pantalla que permite representar imágenes tridimensionales de alta claridad que muestran información sobre la morfología y topología de la muestra (Swapp, 2017).

2.9.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K por el método BET, donde un sensor registra las variaciones de presión. La relación entre el volumen de gas adsorbido y el gradiente de presión es analizada mediante la isoterma de BET. Mediante este método es posible determinar área de superficie real y tamaño de porosidad del material (Martín-Martínez).

2.9.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se basa en el bombardeo de la muestra con fotones, electrones o iones con el fin de excitar los electrones de la muestra. El instrumento XPS mide la energía cinética de los electrones emitidos por la muestra, y proporciona valores de energía de enlace, mediante comparación entre energías antes y

después de la emisión, lo que permite la identificación de elementos y entorno químico específico (Van der Heide, 2011).

2.9.4 MICROSCOPIA RAMAN

La muestra es iluminada con una láser monocromático, el cual interacciona con las moléculas de la muestra, el resultado de esta interacción es la dispersión de la luz, una pequeña parte de la luz dispersada presenta frecuencias distintivas de acuerdo a la estructura del material (Bumrah & Sharma, 2016).

2.9.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

La espectroscopía de luminiscencia se basa en la emisión de luz de partículas excitadas por irradiación. En el material irradiado, una fracción de la energía incidente es absorbida y re-emitida como luz a una longitud de onda mayor. La longitud de onda de la luz, depende de las características del material. La técnica es usada para investigar la propiedades ópticas y electrónicas de materiales semiconductores (Toney, 2002).

2.10

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

2.10.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopía UV-Vis se basa en los principios de reflexión, transmisión y absorción de la luz, donde si un haz de luz (200 a 800 nm) atraviesa un medio absorbente, la fracción de luz transmitida (T) y reflejada (R) definida por las características ópticas del material serán registradas en función de su longitud de onda por un detector. (AutoChem, 2015). Por conservación de energía, la suma de la reflectancia, transmitancia y absorbancia, es la unidad. A partir de esto se construye los espectros de absorbancia (Bohórquez, Quiroz, & Dussan, 2016; Luévano, Enciso-Muñoz, & Contreras-Solorio, 2013). Se requiere el uso de un material de referencia con el 100% de reflectancia para todas las longitudes de onda, que permite establecer una línea base de reflectancia y transmitancia, independientemente de la concentración de la sustancia (Tobalina, 2013).

2.10.2 MÉTODO COLORIMÉTRICO

La técnica se basa en la ley de Lambert Beer, donde un haz de luz atraviesa un recipiente que contiene una especie absorbente, una fracción de luz es adsorbida y otra transmitida, la cantidad de luz transmitida decrece exponencialmente de acuerdo a la concentración del analito (Litter, Armienta, & Farías, 2009). Se puede determinar la concentración del fenol, mediante su pigmentación a través de la derivatización con azo-colorantes (Silva, 2000). Diak y Paszkiewicz, en la evaluación fotocatalítica de TiO_2 , reportan la estimación de la concentración de fenol mediante método colorimétrico previa derivatización con diazo p-nitroanilina (Diak et al., 2015; Paszkiewicz et al., 2016).

Derivatización: consiste en la transformación química de un compuesto a otro de estructura similar, denominado derivado. Generalmente, un grupo funcional específico participa en la reacción de derivatización, para formar un aducto (Reviews, 2016).

Diazotización: reacción en la cual una amina primaria rompe su cadena cíclica (p-nitroanilina) y es transformada en un diazonio por acción de ácido nitroso. Formación de un grupo funcional azo del tipo R-N=N-R' (Klages, 1961).

2.11 DETECCIÓN DE ESPECIES ACTIVAS

La determinación de las principales especies activas responsables de la fotodegradación del fenol, fue hecha mediante la prueba de *scavengers*. La prueba consiste en comparar el rendimiento del fotocatalizador antes y después de la adición de las respectivas especies depuradoras o scavengers.

2.12

DETECCIÓN DE INTERMEDIARIOS

Como se ha mencionado anteriormente, la oxidación de contaminantes recalcitrantes por acción de especies reactivas fotogeneradas, da paso a una serie de sustancias intermediarias en el proceso de degradación fotocatalítica. En el caso del fenol, después de que el anillo aromático es hidrolizado, el resultado es la formación de hidroquinona y/o catecol, seguido de la formación de p-benzoquinona y/o o-benzoquinona, tal como se observa en la **Figura 2.4**. Con la presencia de estos intermediarios, el proceso de degradación puede continuar hacia una segunda etapa, en la que los anillos fenólicos se

abren para formar ácidos alifáticos y finalmente alcanzar la mineralización completa a CO_2 y agua (Andrade et al., 2006).

Es posible identificar los productos intermedios de la degradación de fenol mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), usando el tiempo de retención de los componentes de la muestra en la columna, mediante análisis cualitativo (Ewelina Grabowska et al., 2012). Por otra parte, el área bajo la curva de los picos de respuesta, proporciona una aproximación adecuada de las cantidades relativas de los componentes de la muestra bajo análisis (CHROMacademy, 2017).

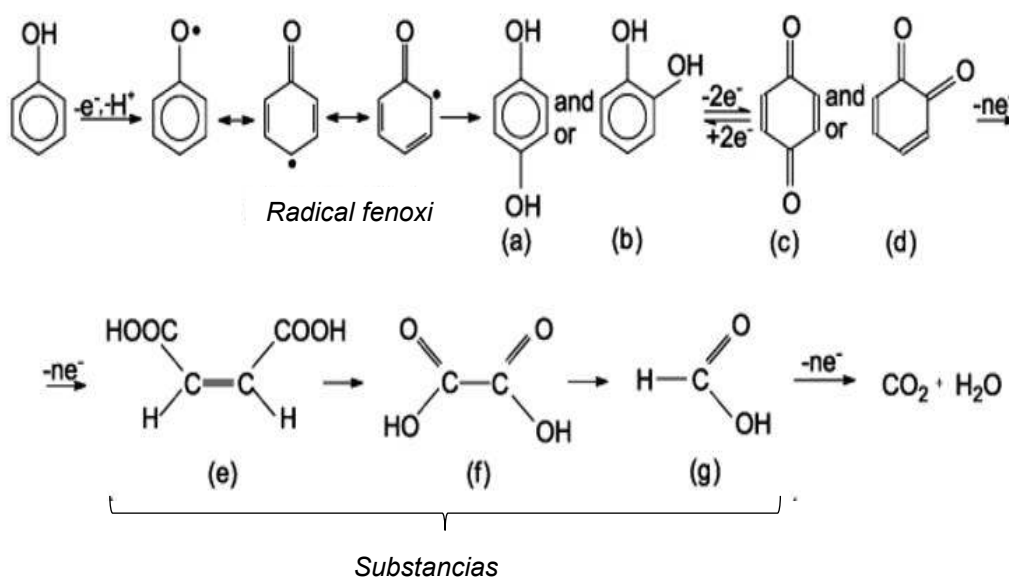


Figura 2.4 Mecanismo de degradación de fenol. (a) hidroquinona, (b) catecol, (c) p-benzoquinona, (d) o-benzoquinona, (e) ácido maleico, (f) ácido oxálico, (g) ácido fórmico. (Andrade, Laurindo, Oliveira, Rocha-Filho, & Cass, 2006)

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

REACTIVOS.

3.1 Se sintetizaron 4 series de micro-partículas de TiO_2 , cada serie en presencia de líquido iónico con el fin de mejorar propiedades físicas y estructurales como área superficial, tamaño de partículas, defectos superficiales, características importantes en un fotocatalizador (Paszkiwicz et al., 2016).

Se seleccionaron 4 líquidos iónicos, cada uno con una configuración catión-anión diferente, tal como se puede observar en la **Figura 3.1**. A continuación, se presenta una breve descripción:

Cloruro de 1-metilimidazolio (95%), ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$; **Tipo:** Prótico; **Catión:** [MIN]; **Anión:** [Cl⁻]; de Sigma-Aldrich)

Nitrato de etilamonio (97%) ($\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$; **Tipo:** Prótico; **Catión:** [EAN]; **Anión:** [NO_3^-]; de IOLITEC)

Cloruro de etilamonio (98%) ($\text{C}_2\text{H}_8\text{ClN}$; **Tipo:** Prótico; **Catión:** [EAN]; **Anión:** [Cl⁻]; de Sigma-Aldrich)

Ioduro de N-hexilamonio (97%) ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{IN}$; **Tipo:** Prótico; **Catión:** [N-HA]; **Anión:** [I⁻]; de DYESOL).

Como precursor se utilizó tetrabutóxido de titanio (97%), debido a que presenta una velocidad de hidrólisis lenta, permitiendo un mayor control en el crecimiento de partículas (Carbajo Olleros, 2013). El precursor fue provisto por Sigma-Aldrich.

Como medio de reacción se utilizó etanol (99%), debido a su miscibilidad con compuestos polares y no polares, además que al tratarse de un compuesto prótico, disminuye la velocidad de las reacciones (Cabildo Miranda, García Fraile, & López García, 2008). El etanol fue adquirido de POCH S.A.

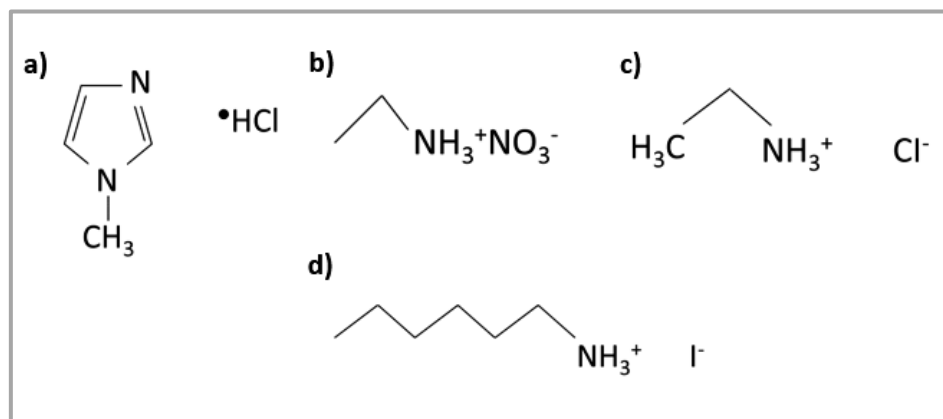


Figura 3.1 Estructura química de ILs: (a) cloruro de 1-metilimidazolio MIN[Cl], (b) nitrato de etilamonio EAN[NO₃], (c) Cloruro de etilamonio EAN[Cl], (d) ioduro de N-hexilamonio N-HA[I]

ELABORACIÓN: Checa, M

La hidrólisis del precursor depende de las condiciones de reacción, especialmente del pH (Cargnello et al., 2014). Es así que, como estabilizador de pH, se utilizó ácido clorhídrico HCl (36%), el cual fue suministrado por Sigma-Aldrich.

Una fracción de agua destilada suministrada por fuentes locales, fue utilizada para inducir la reacción de hidrólisis en el proceso de síntesis.

3.2

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE TiO₂ ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS – MÉTODO SOLVOTERMAL

Las micropartículas de TiO₂ fueron sintetizadas utilizando el método reportado previamente (Paszkievicz et al., 2016), el cual se describe a continuación:

La preparación de las partículas de TiO₂ se llevó a cabo a diferentes fracciones molares de precursor-líquido iónico, con el fin de estudiar la influencia de la cantidad de IL en los procesos de cristalización.

En 75 ml de etanol se agregaron 5,1 g de tetrabutoxido de titanio (en pequeñas dosis a fin de no producir cambios en el pH). A continuación, se agregaron 1,2 ml de HCl, 0,3 ml de H₂O y la cantidad estequiométrica de líquido iónico. Todo el proceso se realizó bajo agitación magnética continua (500 rpm).

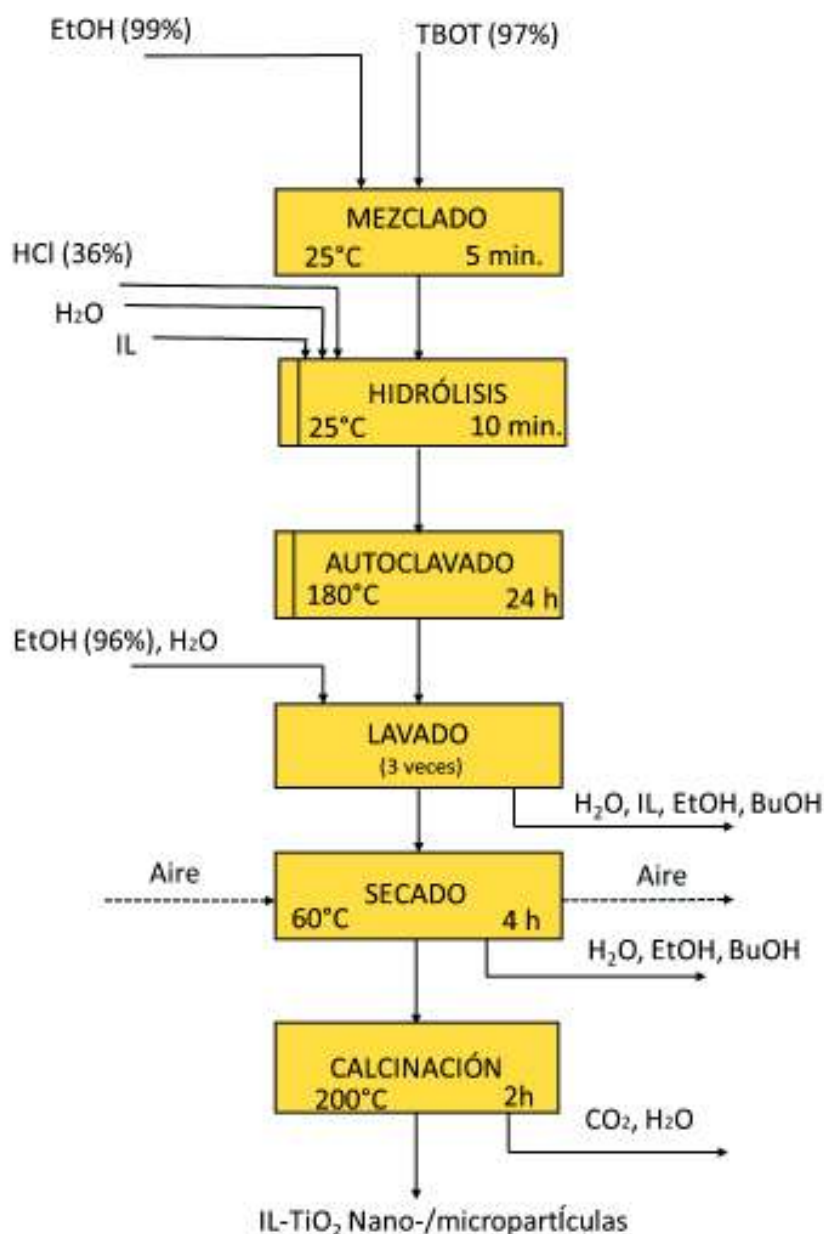


Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso de síntesis de partículas de TiO_2 en presencia de líquidos iónicos.

ELABORACIÓN: Checa, M.

Para la reacción de cristalización, la mezcla fue transferida a un autoclave de acero inoxidable a 180°C por 24 h. Con el fin de evaluar el crecimiento de partículas, el proceso se llevó a cabo en 6, 12 y 24 h.

Posteriormente, el autoclave fue enfriado a temperatura ambiente, la suspensión resultante fue lavada con etanol (96%) y agua destilada al menos tres veces a fin de eliminar sustancias no disueltas. Por último, las muestras fueron secadas a 60°C por 4 h para eliminar el exceso de agua, y posteriormente ser llevadas a un proceso de

calcinación a 200°C, por 2 h a una tasa de 2 °C.h⁻¹. Para comparación, bajo el mismo método se preparó TiO₂ en ausencia de líquido iónico, el cuál fue usado como fotocatalizador de referencia.

PRUEBAS PRELIMINARES DE FOTOACTIVIDAD.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, se presume un mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO₂, mediante los efectos de varios líquidos iónicos en el proceso de síntesis. Así, posterior a la producción de las partículas de fotocatalizador, se optó por la realización de pruebas fotocatalíticas, con el fin de encaminar la selección adecuada de análisis posteriores. Finalmente, las pruebas se orientaron de acuerdo con aquella serie que arrojó mejores resultados en la degradación fotocatalítica de fenol. Es por esa razón, que varias de las pruebas que se presentan a continuación, no se realizaron para todas las series.

A continuación, en la **Tabla 3.1** se presenta un sumario de las pruebas realizadas.

Tabla 3.1 Sumario de pruebas y análisis realizados para cada una de las muestras de TiO₂.

Muestra	Fracción Molar (IL:TBOT)	Degradación de fenol (luz visible)	UV-Vis	Foto-luminiscencia	SEM	BET	XPS	RAMAN	SCAVENGERS	HPLC
TiO ₂		+	+	+	+	+				
TiO ₂ _MIN[Cl]	1:10	+	+	+		+				
	1:8	+	+	+						
	1:5	+	+	+						
	1:3	+	+	+						
	1:2	+	+	+						
	1:1	+	+	+		+				
TiO ₂ _EAN[NO ₃]	1:10	+	+	+	+			+		
	1:8	+	+	+	+	+		+		
	1:5	+	+	+	+			+		
	1:3	+	+	+	+			+		
	1:2	+	+	+	+			+		
	1:1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TiO ₂ _EAN[Cl]	1:10	+	+	+		+				
	1:8	+	+	+						
	1:5	+	+	+						
	1:3	+	+	+						
	1:2	+	+	+						
	1:1	+	+	+		+				

Tabla 3.1 Sumario de pruebas y análisis realizados para cada una de las muestras de TiO₂.

(continuación...)

TiO ₂ N-HA[II]	1:10	+	+	+						
	1:8	+	+	+		+				
	1:5	+	+	+						
	1:3	+	+	+						
	1:2	+	+	+						
	1:1	+	+	+		+				

CARACTERIZACIÓN - MORFOLOGÍA.

3.4

3.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La morfología de las partículas fue investigada a través de la microscopía electrónica de barrido, mediante el uso de un microscopio Hitachi TM-1000 en alto vacío con una tensión de aceleración de 15kV.

Basado en las imágenes SEM, se determinó el tamaño aproximado de las partículas de TiO₂. Para esto se realizó la medición de cada una de las partículas de la imagen con base en la escala utilizada. Finalmente, previo análisis estadístico, se generaron gráficos de distribución de partículas. Estas pruebas fueron realizadas para las partículas de TiO₂ sintetizadas en presencia de [EAN][NO₃], por su efectividad en la degradación de fenol.

3.4.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.

La superficie específica y volumen de poro fueron obtenidos mediante el método la isoterma de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) con el análisis de adsorción-desorción de N₂ a 77K llevado a cabo en el analizador de área superficial Gemini V200 Shimadzu.

3.4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

La composición superficial de las partículas fue analizada mediante XPS, usando un espectrofotómetro PHI 5000 VersaProbe™(ULVAC-PHI). Para la evaluación de los valores obtenidos se hizo uso del software Casa XPS.

CARACTERIZACIÓN - ESTRUCTURA CRISTALINA.

3.5.1 MICROSCOPIA RAMAN.

3.5

El espectro Raman fue evaluado mediante un espectrómetro micro-Raman Senterra, con un láser de excitación de 532 nm.

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

3.6

3.6.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).

El espectro de absorción Ultravioleta- Visible de las partículas de TiO_2 , fue evaluado en el rango de longitud de onda de 200-800 nm. Se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS (Evolution 220, Thermo-Scientific), sulfato de bario (BaSO_4) fue utilizado como parámetro de referencia.

3.6.2 ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA.

Los espectros de emisión de fluorescencia fueron obtenidos a una excitación de 330nm, usando un espectrofotómetro PerkinElmer LS50B.

3.7

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de las partículas de TiO_2 en el espectro visible, fue evaluada de acuerdo a su relación con la velocidad de degradación de fenol en solución a temperatura ambiente. El proceso se llevó a cabo en un reactor cilíndrico con ventana de cuarzo (ver, **Imagen 3.1**), en el que se añadieron 0,125 g de fotocatalizador y 25 ml de fenol de concentración $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El reactor cuenta con un flujo de aire de $5 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, y un sistema de enfriamiento, así como una válvula para la toma de muestras. La suspensión fue mezclada con un agitador magnético a 500 rpm en ambiente oscuro durante 30 minutos a

fin de establecer un equilibrio adsorción-desorción entre el contaminante y el fotocatalizador.

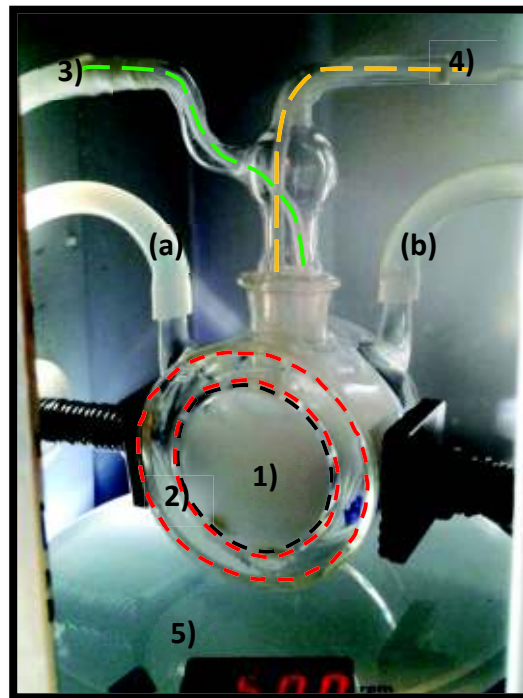


Imagen 3.1 Reactor de fotodegradación: 1) ventana de cuarzo, 2) sistema de enfriamiento: (a) válvula de entrada de agua, (b) válvula de salida de agua, 3) válvula de aeración, 4) válvula de colección de muestras, 5) agitador magnético.

Pasada la etapa de homogenización, usando una lámpara de xenón de 1000W y un filtro óptico > 420 nm GG 420, la mezcla fue irradiada durante 60 min bajo agitación continua. En este proceso se tomaron muestras de 1,5 ml cada 20 min, las cuales fueron filtradas con filtros de jeringa ($\varnothing=0,2 \mu\text{m}$) a fin de remover restos de fotocatalizador (**Imagen 3.2**).



Imagen 3.2 Jeringas y filtros ($\varnothing= 0,2 \mu\text{m}$) utilizados para la colección y posterior filtración de las muestras

3.7.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO

La concentración de fenol residual fue estimada mediante el método colorimétrico, usando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 220, Thermo-Scientific, (ver, **Imagen 3.3**).



Imagen 3.3 Espectrofotómetro UV-VIS Evolution 220, Thermo-Scientific.

Para esto las muestras filtradas fueron vertidas en matraces aforados de 10 ml, en los cuales se agregó 1,5 ml de p-nitroanilina, la cual fue diazotizada con 0.4 ml de nitrito de sodio (NaNO_2). Después de enfriar la muestra por 5 min, se agregó 3 ml de carbonato de sodio (Na_2CO_3). La derivatización de fenol con diazo p-nitroanilina, forma un aducto naranja intenso (**Imagen 3.4**), el cual presenta su máxima absorción a 480 nm (Paszkievicz et al., 2016).



Imagen 3.4 Solución de fenol derivatizada con p-nitroanilina y aforada a 10 ml.

Finalmente, las muestras fueron aforadas a 10 ml con agua destilada y vertidas en celdas de volumen 1 ml y colocadas en el espectrofotómetro para su análisis.

DETECCIÓN DE ESPECIES ACTIVAS DOMINANTES

Las respectivas especies depuradoras o scavengers utilizadas en esta prueba fueron p-benzoquinona, nitrato de plata, alcohol terbutílico y oxalato de amonio, para cada una de las especies activas $O_2^{\cdot-}$, e^- , OH^{\cdot} y h^+ , respectivamente. El proceso se llevó a cabo en un reactor cilíndrico con ventana de cuarzo, en el que se añadieron 0,125 g de fotocatalizador y 25 ml de mezcla fenol-scavenger ($C_{\text{Fenol}} = C_{\text{scavenger}} = 0,21 \text{ mmol. L}^{-1}$).

DETECCIÓN DE INTERMEDIARIOS

3.9 Los intermediarios generados durante la degradación fotocatalítica de fenol fueron analizados con HPLC. Para esta técnica se utilizó un HPLC Shimadzu, equipado con una columna Kinetex C18 150 mm x 3 mm; tamaño de partícula de 2,6 μm ; diámetro de poro 100 Å; caudal de 0,4 ml. min^{-1} ; fase móvil compuesta de acetonitrilo y agua (v/v: 7.5/92.5); el detector de diodos fue operado a 218 nm.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

MORFOLOGÍA

4.1 4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes resultantes de la microscopia electrónica de barrido de las partículas de TiO_2 obtenidas en varias fracciones molares $[\text{EAN}][\text{NO}_3]:\text{TBOT}$ (1:8 ; 1:1) se presentan en la **Figura 4.1**. Con el fin de comparar el efecto del líquido iónico, se incluyó el TiO_2 sintetizado sin IL.

El análisis revela que todas las muestras presentan estructuras esféricas del orden de los micrómetros. Las microesferas de TiO_2 , han sido reportadas como eficientes en la degradación en fase acuosa de contaminantes orgánicos, debido a su alta reactividad superficial, buena estabilidad y habilidad de absorción (Fazio et al., 2015; C. Yu, Zhou, Liu, Liu, & Dionysiou, 2016). Sin embargo, las partículas de fracción molar 1:1 presentan formas más regulares y de superficie más lisa que el TiO_2 puro; el TiO_2 puro presenta formas más regulares que el TiO_2 _ $[\text{EAN}][\text{NO}_3]$ (1:8). Eso puede indicar que el líquido iónico ($[\text{EAN}] [\text{NO}_3]$) funciona como agente estructurante, pero una baja cantidad de IL restringe esta capacidad.

La gráfica de distribución de tamaño de partícula, revela la presencia de micropartículas que van desde 1 a 6 μm . Se observa que una pequeña cantidad de IL (1:8) en el proceso de síntesis, genera mayor presencia de partículas menores a 1 μm que las partículas sintetizadas sin IL. Esta observación confirma la habilidad de inhibir la aglomeración de partículas de los líquidos iónicos, mediante la estabilización de soluciones coloidales. Contrariamente, la muestra con mayor cantidad de IL (1:1), tiene una alta contribución de partículas en el rango de 1 a 4 μm , además se evidencia la presencia de partículas de mayor tamaño que van entre 5 a 6 μm . Esto demuestra que, la cantidad de IL que participa en el proceso de síntesis, tiene un efecto importante en cuanto a la estabilización de partículas coloidales y consecuentemente en el control del crecimiento de partículas.

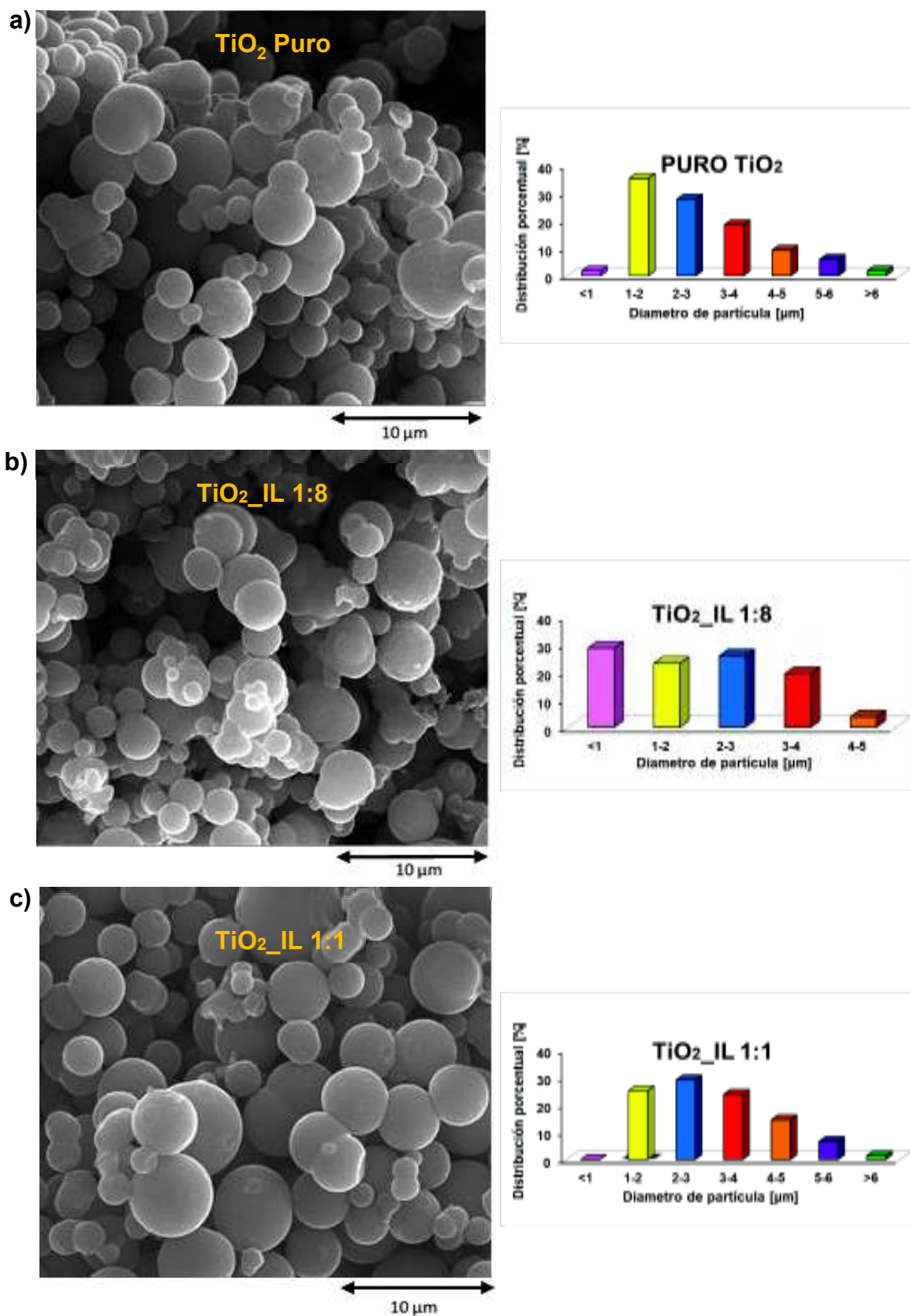


Figura 4.1 Imágenes SEM y distribución de tamaño de partícula de TiO₂ obtenido mediante método solvotermal: (a) sin IL, (b) con [EAN][NO₃] 1:8, (c) con [EAN][NO₃] 1:1.

4.1.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.

Las áreas superficiales BET y volumen de poro, determinas para la serie de muestras de TiO₂_IL, se presentan en la **Tabla 4.1**. Con el fin de evaluar la relación de las propiedades superficiales del TiO₂ con su actividad fotocatalítica, se han incluido los resultados de las pruebas preliminares de fotoactividad, realizadas de cuerdo a los descrito en el apartado 3,7, capítulo 3.

Como se puede observar, la adición de IL en el proceso de síntesis, así como la cantidad de IL, tienen influencia en la superficie específica de las partículas. El TiO₂ sin IL, presenta la menor área superficial específica de la serie (184 m².g⁻¹), sin embargo este valor es mayor al reportado en la literatura, para el P25 (TiO₂ disponible comercialmente), con área superficial específica de 50 m².g⁻¹ (Alammar et al., 2013).

Tabla 4.1 Etiqueta, fracción molar de reactantes ([EAN][NO₃]:TBOT), propiedades superficiales del TiO₂, porcentaje de degradación de fenol.

Muestra	Fracción Molar (IL:TBOT)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Volumen de Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Degradación de fenol bajo luz visible (%)
TiO ₂		184	0,069	15
TiO ₂ _MIN[Cl] (1:1)	1:1	208	0,1013	33
TiO ₂ _MIN[Cl] (1:10)	1:10	204	0,0997	30
TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:1)	1:1	221	0,108	81
TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:8)	1:8	234	0,114	17
TiO ₂ _EAN[Cl] (1:1)	1:1	188	0,0915	42
TiO ₂ _EAN[Cl] (1:10)	1:10	199	0,0967	16
TiO ₂ _N-HA[I] (1:8)	1:8	176	0,0858	42
TiO ₂ _N-HA[I] (1:1)	1:1	177	0,0863	26

El TiO₂_EAN[NO₃] (1:8), presenta mayor área superficial específica (234 m².g⁻¹) y volumen de poro (0,114 cm³.g⁻¹), pero apenas se logra un 17% de degradación de fenol. Lo mismo sucede con TiO₂ de fracción molar 1:1, el cual presenta menor área específica y menor volumen de poro que la muestra mencionada anteriormente, sin

embargo, el porcentaje de degradación es sorprendentemente alto, con un 81% de degradación de fenol. De la misma manera sucede con el TiO_2 sintetizado en EAN[Cl] y N-HA[I], donde a mayor área superficial y mayor volumen de poro, menor es el porcentaje de degradación registrado.

Generalmente, una mayor área superficial específica, se traduce a mayor absorción de reactantes en la superficie del catalizador, por lo que se esperaría una alta actividad fotocatalítica (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013; Ouzzine, Maciá-Agulló, Lillo-Ródenas, Quijada, & Linares-Solano, 2014; Virkutyte, Varma, & Jegatheesan, 2010; G. Wang, Xu, Zhang, Yin, & Han, 2012), tal como sucede con la serie de TiO_2 _MIN[Cl], que con un área superficial de $208 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $204 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, se tiene 33% y 30% de degradación de fenol, respectivamente. Sin embargo, una alta área superficial específica, también está relacionada con alta densidad de defectos cristalinos, favoreciendo la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y por defecto se tendrá baja fotoactividad, lo cual puede explicar el comportamiento del TiO_2 sintetizado con EAN[Cl], N-HA[I] y EAN[NO₃] descrito anteriormente (G. Wang et al., 2012).

Estas observaciones, demuestran que una alta área superficial puede mejorar la actividad fotocatalítica del catalizador, pero no se trata de un factor decisivo en la fotoactividad del material.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El entorno químico superficial del TiO_2 fue investigado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. El análisis revela que la composición química de la superficie del TiO_2 _EAN[NO₃] (1:1) tiene como elementos predominantes Ti, O, N y C. En la **Figura 4.1.3.4.2**, se presentan los espectros XPS de los orbitales Ti(2p), O(1s), C(1s), N(1s).

Ti 2p

El espectro del orbital Ti 2p muestra cuatro picos a 456,71, 458,44, 462,51 y 464,19 eV (Ver, **Figura 4.2(d)**). Los picos más fuertes ubicados en 458,44 y 464,19 eV, podrían ser atribuidos a la presencia de $\text{Ti}^{+4} 2p^{3/2}$, mientras que los picos a 462,51 y 456,7 se deben a la presencia de $\text{Ti}^{+3} 2p^{1/2}$ (W. C. Huang & Ting, 2017; Nagaveni, Hegde, Ravishankar, Subbanna, & Madras, 2004). En la región del orbital Ti $2p_{3/2}$, el pico localizado a 458,44

eV es menor que la energía de enlace del TiO_2 de 459,36 eV reportada en la literatura (Erdem et al., 2001; X. Liu et al., 2015). Respecto a esta observación, Liu y colaboradores (2015), sugieren que, la incorporación de carbono y nitrógeno puede dar paso a la formación de vacantes de oxígeno y estas a su vez generar una ligera disminución de la energía de enlace en la región de los orbitales Ti 2p (X. Liu et al., 2015).

N 1s

Figura 4.2(c), muestra el espectro del orbital N 1s, el cual presenta dos picos a 399,78 y 402,64 eV. De acuerdo a la literatura, el primero se debe a la introducción intersticial de nitrógeno (Ti-O-N) (W. C. Huang & Ting, 2017); mientras que los picos con energías de enlace iguales o superiores a 400 eV, se atribuyen a moléculas de N_2 quimisorbidas, tal como NO y NO_2 , en la superficie del TiO_2 (Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki, & Taga, 2001; Chen, Jiang, Geng, Wang, & Yang, 2007; Sathish, Viswanathan, Viswanath, & Gopinath, 2005).

El contenido de nitrógeno estimado fue de 0.38% (ver, Anexo 5), este resultado es similar al reportado en otras publicaciones, en las cuales confirman que la incorporación de nitrógeno intersticial a bajas concentraciones mejora las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 (C. W. Dunnill et al., 2011; C. W. Dunnill & Parkin, 2009; C. W. H. Dunnill et al., 2009; Powell, Dunnill, & Parkin, 2014).

4.1.3.3

C 1s

En el caso del espectro del orbital C1 s^4 (**Figura 4.2(a)**), tres predominantes picos aparecen a 284,6, 286,1 y 288,67 eV. El pico localizado a 284,6 eV, es el más fuerte registrado y se atribuye a impurezas de carbono en la superficie del catalizador (Y. Huang et al., 2008); mientras que los picos en 286,1 y 288,67 eV corresponde a la formación de enlaces C-O y C=O, respectivamente, lo cual indica la formación de especies carbonatadas en la superficie del catalizador (Chen et al., 2007; Dhanasekaran, Vinod Selvaganesh, & Bhat, 2016; Y. Huang et al., 2008; X. Liu et al., 2015).

No se observan picos a energías de enlace cercanas a 281 eV, esto indica que no hay formación de enlaces Ti-C, los cuales, de acuerdo a la literatura, son generados por la sustitución de un átomo de oxígeno con uno de carbono (Chen et al., 2007; Dhanasekaran et al., 2016; X. Liu et al., 2015).

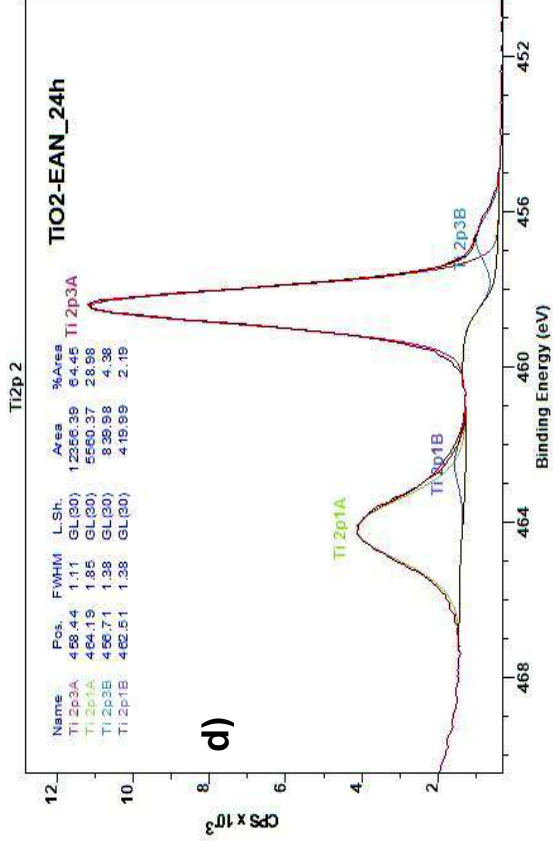
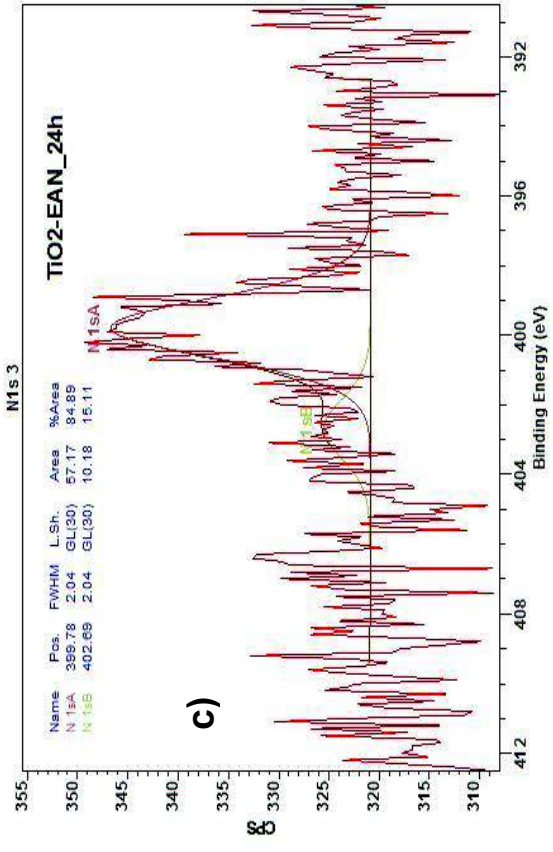
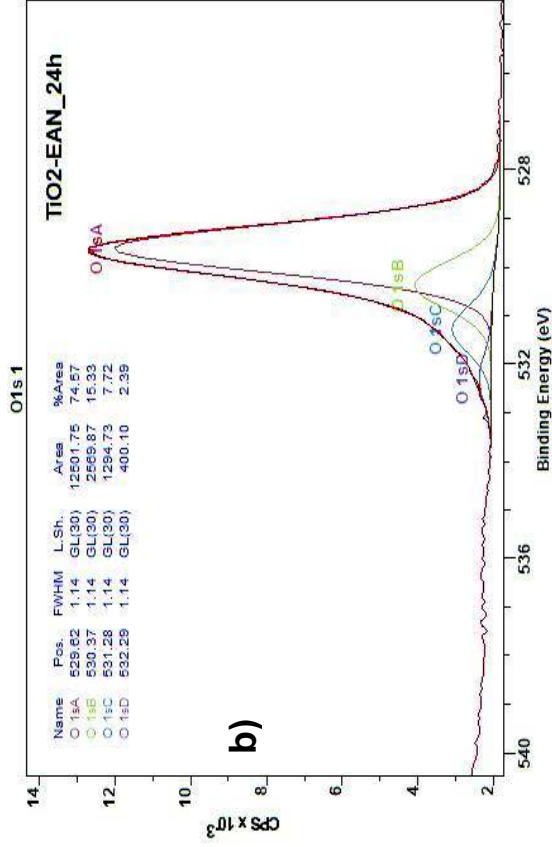
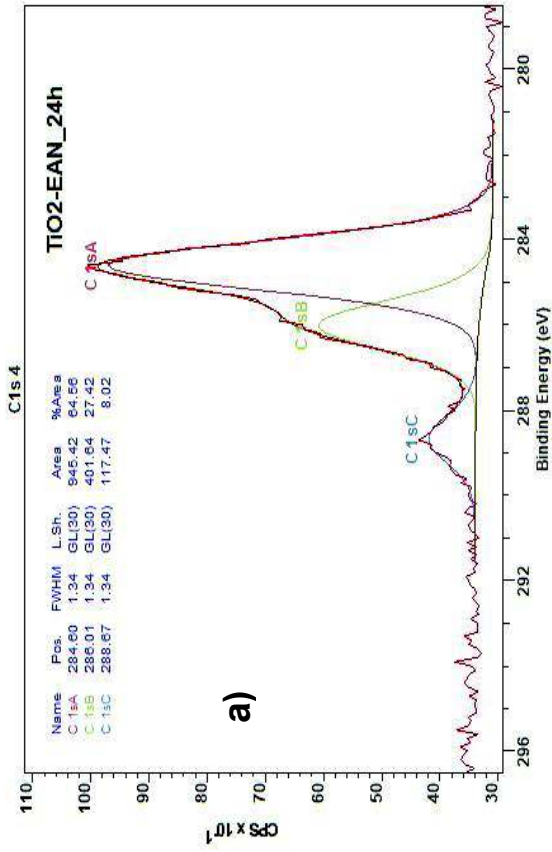


Figura 4.2 XPS-Espectro C 1s **(a)**, O 1s **(b)**, N 1s **(c)**, Ti 2p **(d)** de TiO₂ sintetizado con [EAN][NO₃] 1:1

O 1s

El espectro del orbital O1 (s^1) (**Figura 4.2(b)**), muestra cuatro picos localizados a 529,62, 530,3, 531,28, 532,29 eV. De acuerdo a bibliografía, las energías de enlace cercanas a 530 eV, corresponde a las interacciones propias de los átomos de oxígeno del TiO_2 , O-**4.1.3.4** Ti-O (Bittencourt et al., 2015). Mientras que, la energía de enlace de 531,38 eV corresponde a interacciones del oxígeno (Ti-O-N) en un ambiente químico diferente, producto de la introducción de nuevas especies (N), (Sathish et al., 2005); esta energía de enlace también es atribuida a contaminación de la superficie del TiO_2 con carbono (Bittencourt et al., 2015). Respecto al pico a 532,29 eV, puede asignarse a grupos hidroxilo (Ti-OH) en la superficie (Nagaveni et al., 2004).

ESTRUCTURA CRISTALINA

4.2

La **Figura 4.3(a)**, muestra el espectro RAMAN del TiO_2 sintetizado sin IL y en presencia de diferentes fracciones molares de TBOT:[EAN][NO_3].

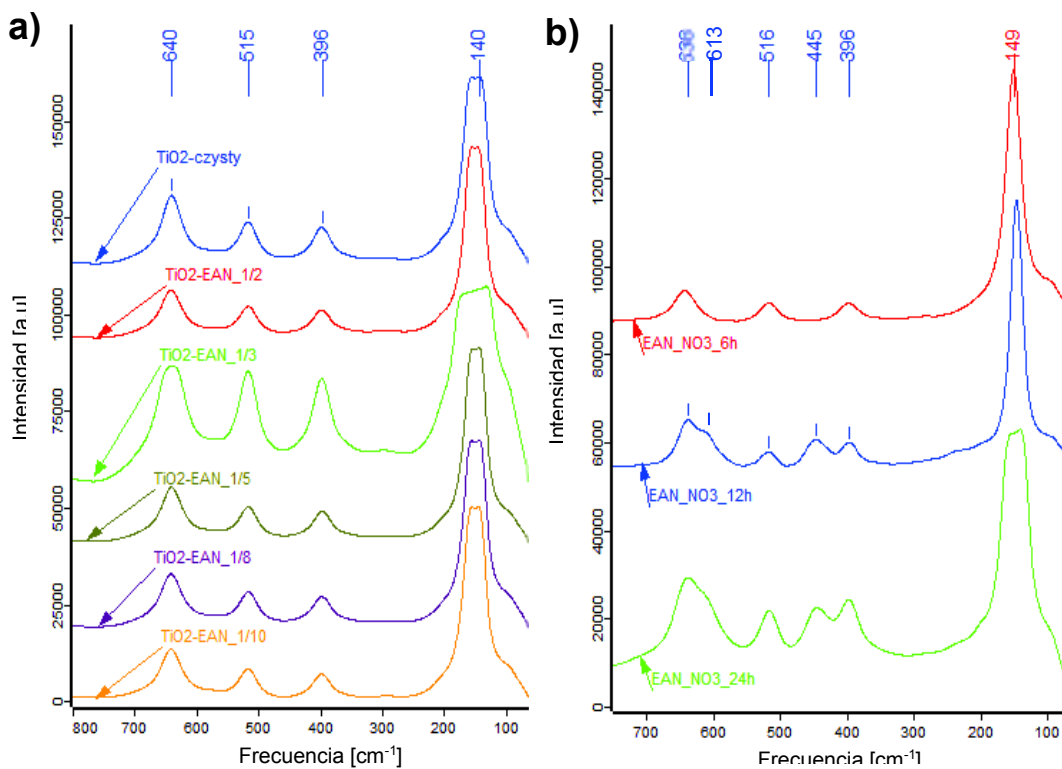


Figura 4.3 Espectro RAMAN de TiO_2 sintetizado **(a)** sin IL, con IL en fracciones molares 1:2 – 1:10 de [EAN][NO_3]:TBOT; **(b)** con [EAN][NO_3] 1:1 a diferentes tiempos de cristalización.

Todas las muestras presentaron picos similares a 140, 396, 515 y 640 cm^{-1} , los cuales corresponden a la fase cristalina anatasa del TiO_2 (Castrejón-Sánchez, Camps, & Camacho-López, 2014). Sin embargo, en la **Figura 4.3(b)**, se evidencia un desplazamiento del pico RAMAN 140 cm^{-1} del TiO_2 , hacia frecuencias vibratorias más altas en el $\text{TiO}_2\text{-EAN}[\text{NO}_3]$ 1:1, de 149 cm^{-1} . De acuerdo a la literatura, este aumento de la frecuencia se debe al incremento de Ti^{3+} en la estructura cristalina del TiO_2 . Por otro lado, se evidencia un nuevo pico a 445 cm^{-1} , que corresponde a un pico vibracional de la fase cristalina rutilo. Además, se observa una leve formación cercana a 613 cm^{-1} , este nuevo pico también puede ser atribuido a uno de los modos activos RAMAN de la fase rutilo de TiO_2 . En base a estas observaciones, se puede considerar que hubo un cambio en la estructura del TiO_2 , por una transición de fases (Huo, Hu, Jiang, & Li, 2014).

De acuerdo a la literatura, fotocatalizadores de fase mixta anatasa/rutilo presentan mayor fotoactividad que el TiO_2 de una sola fase (Castrejón-Sánchez et al., 2014). Esto se debe a que la fase rutilo de menor banda prohibida (3,0 eV) extiende levemente el rango de absorción hacia el espectro visible; por otro lado, se produce una transferencia electrónica entre las fases de rutilo a anatasa, reduciendo la recombinación (Hanaor & Sorrell, 2011; Hurum, Agrios, Gray, Rajh, & Thurnauer, 2003).

Según Hanaor y colaboradores, el dopaje de TiO_2 , puede generar efectos paralelos sobre la cinética de la transición de anatasa a rutilo. En el caso de dopaje con aniones, su potencial de formación de vacantes de oxígeno mediante reducción de Ti^{+4} a Ti^{+3} , debilita la red de oxígeno propia de TiO_2 anatasa, lo cual permite mayor flexibilidad para la reordenación estructural hacia la fase rutilo (Hanaor & Sorrell, 2011).

4.3

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

4.3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

El TiO_2 tiene alta capacidad de absorción de fotones de luz con longitudes de onda inferiores a 380 nm (Sano, Negishi, Koike, Takeuchi, & Matsuzawa, 2004). Esto es compatible con la información gráfica de la **Figura 4.4**, en la cual tanto el TiO_2 sintetizado sin IL, y aquellas series sintetizadas en presencia de $[\text{MIN}][\text{CL}]$, $[\text{EAN}][\text{Cl}]$, y $[\text{N-HA}][\text{I}]$ presentan bandas de absorción en la región de luz ultravioleta ($\lambda < 380$ nm). Sin

embargo, la serie sintetizada en presencia de $[\text{EAN}][\text{NO}_3]$, presenta un espectro UV-Vis completamente diferente, dónde el TiO_2 preparado con mayor cantidad de IL, exhibe una ampliación en el espectro de absorción hacia la región de la luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$).

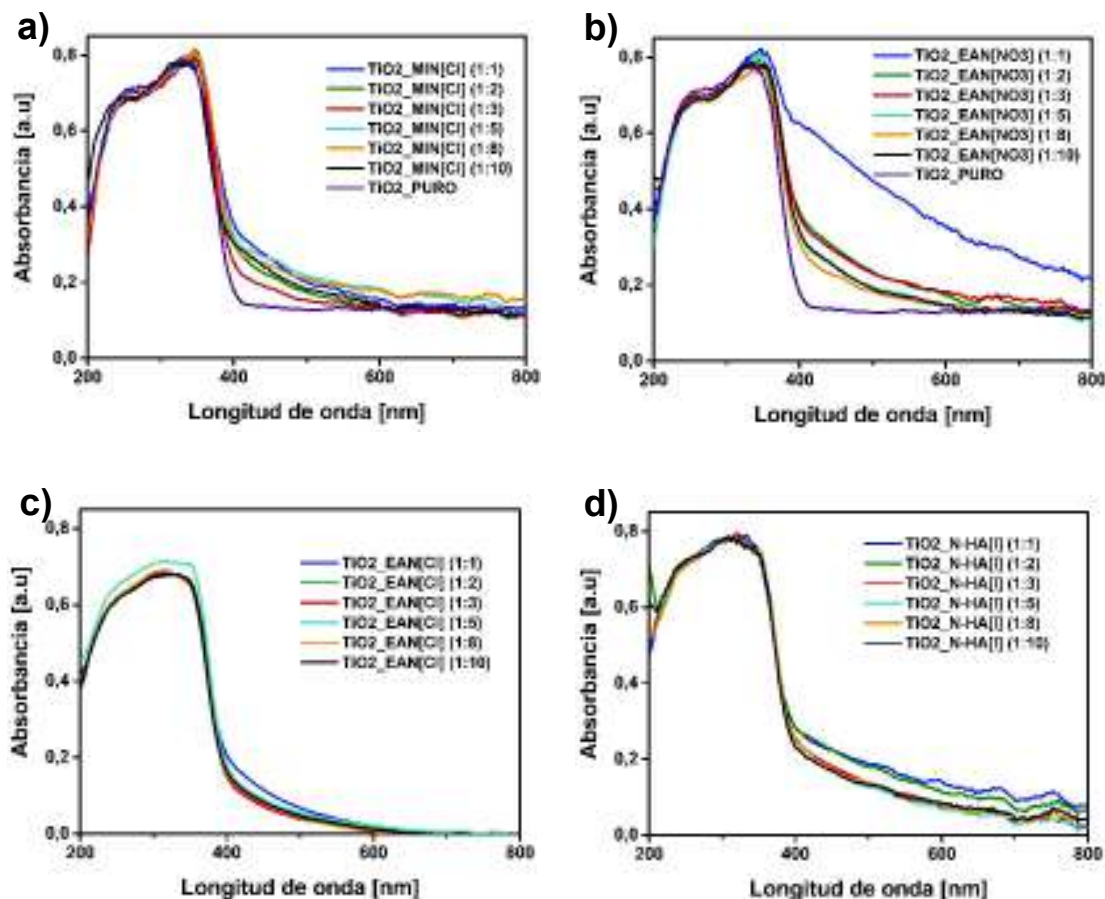


Figura 4.4 Espectro UV-Vis de MPs de TiO_2 sintetizado en presencia de: **a)** cloruro de 1-metilamonio; **b)** nitrato de etilamonio; **c)** cloruro de etilamonio; **d)** ioduro de N-hexilamonio.

La absorción de la luz visible del $\text{TiO}_2\text{-EAN}[\text{NO}_3]$ (1:1), posiblemente se debe al dopaje intersticial con nitrógeno y a la presencia de impurezas de carbono en la superficie del fotocatalizador. La quimisorción de N y C en la superficie del catalizador causa interacciones en la superficie. El nitrógeno intersticial (N_i) se enlaza con una red de oxígeno, por lo tanto, participa con un estado de oxidación positivo. El resultado es la formación de especies NO, las cuales interactúan con los átomos de Ti mediante enlaces π , lo que genera estados localizados de carácter π en la región de la banda prohibida del TiO_2 (Di Valentin et al., 2007).

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

La Espectroscopía de fotoluminiscencia fue usada para investigar la eficiencia en el transporte de los portadores de carga en el TiO_2 sintetizados con IL.

El espectro fue analizado bajo luz UV (300 nm), en un rango de longitud de onda de 350 a 600 nm.

La **Figura 4.5** muestra la influencia del líquido iónico, en los procesos de recombinación de los portadores de carga. Se puede observar que, la adición de una alta concentración de $[\text{EAN}][\text{NO}_3]$ (1:1) mejora notablemente la eficiencia en la separación de cargas, contrariamente a aquellas sintetizadas con bajas concentraciones de IL y sin IL.

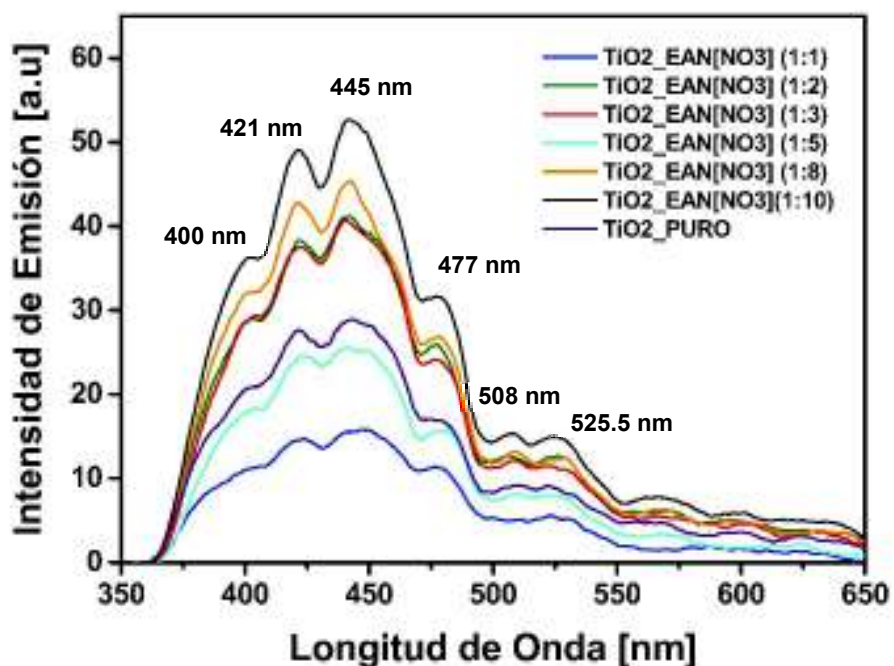


Figura 4.5 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO_2 sintetizado en presencia de nitrato de etilamonio $\text{EAN}[\text{NO}_3]$.

De acuerdo a literatura, el espectro de fotoluminiscencia puede ser atribuido a tres fenómenos en el TiO_2 : recombinación de excitones, vacantes de oxígeno, defectos de superficie (estados superficiales) (E. Grabowska, Marchelek, Klimczuk, Trykowski, & Zaleska-Medynska, 2016)

Todas las series presentan cinco picos distintivos de emisión: 400, 421, 445 y 525 nm. El pico localizado a 400 nm, es atribuido a la emisión de luz de energía aproximadamente

igual a la de la banda prohibida, producida por la recombinación de los pares electrón-hueco (E. Grabowska et al., 2016; Kaur, Singh, & Pal, 2015; Mathew et al., 2012). La emisión a 421 nm, puede provenir de las transiciones permitidas en la banda prohibida indirecta, y la recombinación en el TiO_6 , por interacción de los pares electrón-hueco en los orbitales Ti 3d y O 2p respectivamente (E. Grabowska et al., 2016; Hu, Song, Jiang, & Wei, 2015). Emisiones a 445 nm, pueden ser atribuidas a estados superficiales, los cuales pueden tener origen en la presencia de vacantes de oxígeno, mientras que, emisiones a 477, 508 y 525 nm son atribuidas a los estados de captura de pares electrón-hueco, muy por debajo de la banda de emisión (E. Grabowska et al., 2016; Kaur et al., 2015).

DEGRADACIÓN DE FENOL.

4.4

4.4.1 DEGRADACIÓN DE FENOL BAJO LUZ VISIBLE $\lambda > 420\text{nm}$.

La **Figura 4.6**, muestra los resultados de la degradación de fenol bajo luz visible en presencia de TiO_2 . De acuerdo a estos resultados, la presencia de IL en los procesos de síntesis de TiO_2 , revela un notable aumento de la eficiencia del fotocatalizador en la degradación de fenol. Es así que el TiO_2 libre de IL, presenta un porcentaje de degradación de 15%, mientras que aquellas muestras sintetizadas con ILs, muestran porcentajes de degradación que van desde 16% a 82%.

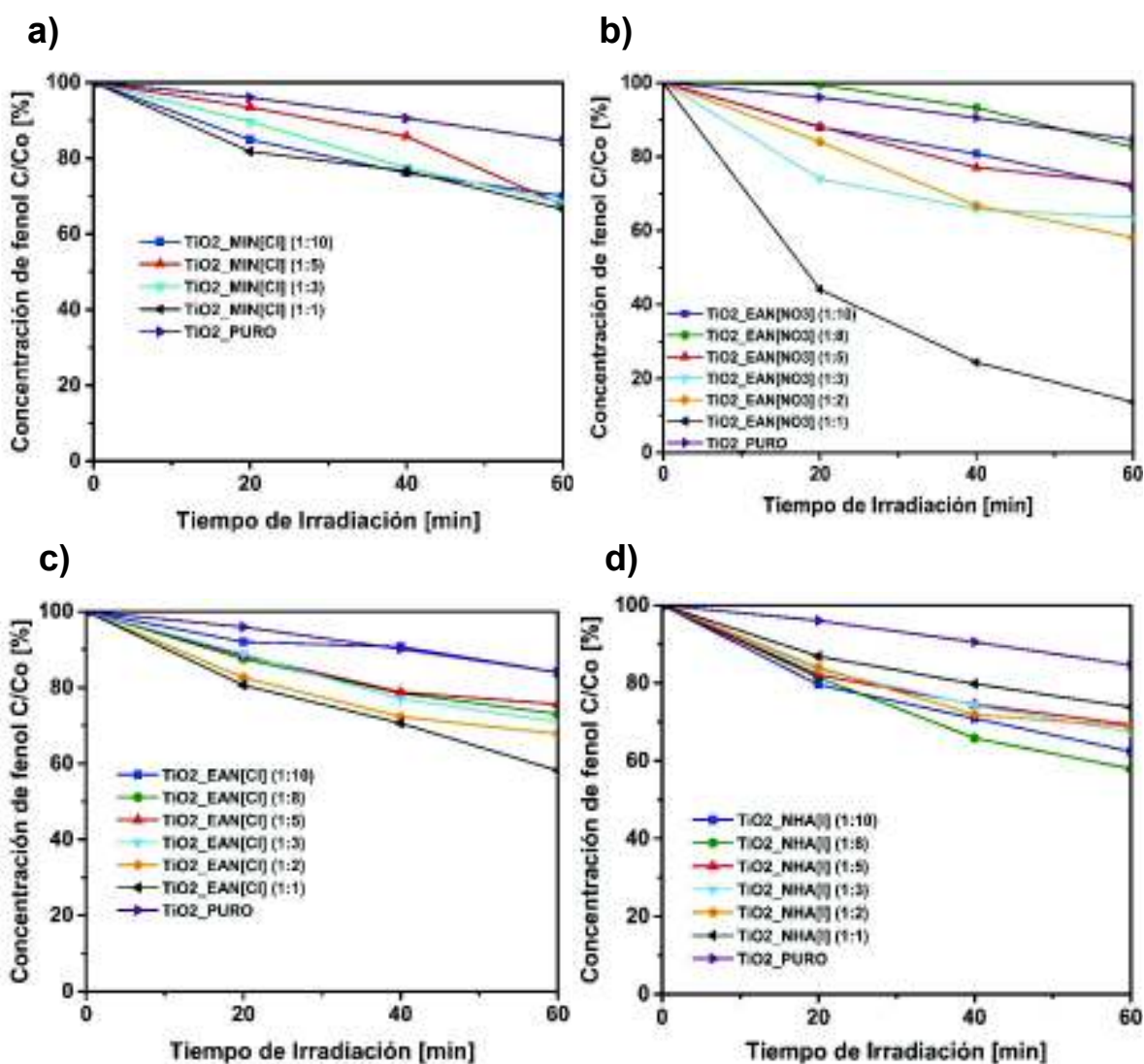
Respecto a la serie sintetizada bajo acción de MIN[Cl] (**Figura 4.6(a)**), muestra porcentajes de degradación de entre 30 y 33%, el menor porcentaje de degradación pertenece a la muestra de fracción molar 1:10, mientras que los mejores resultados de la serie corresponde a las muestras de fracciones molares 1:1 y 1:2. Esta observación sugiere que, la presencia del IL en el proceso de síntesis, aumenta la actividad fotocatalítica del TiO_2 , sin embargo la cantidad de MIN[Cl] no juega un papel importante en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica.

El TiO_2 sintetizado con EAN[Cl] de fracción molar 1:1, alcanzó el mayor porcentaje de degradación de esta serie, con un 42%, mientras que la menor degradación de fenol fue registrada para la muestra de fracción molar 1:10, con un 16%. En este caso, la cantidad

de IL, juega un rol importante en el aumento del porcentaje de degradación de fenol, a causa del mejoramiento de la actividad fotocatalítica del catalizador.

Las micropartículas sintetizadas con N-HA[*I*], presentan un comportamiento diferente, donde aquellas sintetizadas con menor cantidad de IL (1:8), muestran un mejoramiento en su actividad fotocatalítica, con 42% de degradación de fenol, mientras que la muestra de mayor concentración de IL (1:1) alcanzó un porcentaje de degradación de 26%; sin embargo, en relación al TiO₂ puro, el aumento de la actividad fotocatalítica sigue siendo significativo.

Figura 4.6 Degradación fotocatalítica de fenol con MPs de TiO₂ sintetizadas en presencia de: a) MIN[Cl], b) EAN[NO₃], c) EAN[Cl], d) N-HA[*I*]



Estos aumentos de actividad fotocatalítica del TiO_2 , bajo la influencia de ILs antes mencionados, se deben a un ligero aumento del rango de absorción hacia el espectro de luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), lo cual permite al fotocatalizador alcanzar la energía suficiente para vencer energéticamente su banda prohibida y favorecer la generación de especies activas mediante la producción de pares electrón-hueco.

La serie correspondiente al $\text{TiO}_2\text{_[EAN][NO}_3\text{]}$ (**Figura 4.6(b)**), presenta los mejores resultados en la degradación fotocatalítica de fenol, con un promedio de degradación de fenol de 81%, correspondiente a la muestra con mayor participación de IL (1:1). Este aumento de más de 5 veces respecto al TiO_2 sin IL, se atribuye al incremento del rango de absorción hacia el espectro de luz visible tal como se observa en la **Figura 4.4(b)**. Este incremento de la capacidad de absorción, se debe posiblemente, a la fase cristalina mixta anatasa-rutilo del TiO_2 evidenciada por microscopía RAMAN; y por otro lado a la presencia de impurezas de carbono en la superficie del catalizador y el dopaje intersticial con nitrógeno, manifestado mediante microscopía XPS (**Figura 4.2**).

El resultado sugiere que, la configuración estructural catión-anión del IL, tiene importante incidencia en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica. En este caso se trata de una alta contribución de nitrógeno por parte del anión NO_3^- , del IL nitrato de etilamonio, utilizado en esta serie. Con el fin de corroborar este resultado, se prepararon dos duplicados de la muestra $\text{TiO}_2\text{_[EAN][NO}_3\text{]}$ (1:1), y de cada una de ellas se realizó la medición del porcentaje de degradación de fenol mediante método colorimétrico.

Los resultados para 60 minutos de irradiación fueron 86%, 77% y 80%, siendo el promedio de degradación de fenol para esta muestra 81%.

Como se puede observar en la **Figura 4.7** y en la **Tabla 4.2**, la constante cinética más alta, fue registrada para las MPs preparadas con $\text{EAN[NO}_3\text{]}$ (1:1) con un valor de 0.0054 min^{-1} ; mientras que el menor valor ($k= 0.0032 \text{ min}^{-1}$) corresponde a la muestra de fracción molar 1:8.

En base a la cinética de la reacción de cada una de las muestras, se estima que después de 180 min de irradiación la degradación fotocatalítica de fenol será de 99% para el $\text{TiO}_2\text{_[EAN][NO}_3\text{]}$ (1:1), 81% para el $\text{TiO}_2\text{_[EAN][NO}_3\text{]}$ (1:8) y 40% para el TiO_2 sin IL. De acuerdo a esta observación, existe un mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 relacionado con la presencia y cantidad de IL en el proceso de síntesis.

Figura 4.7 Cinética de la reacción de degradación de fenol utilizando micropartículas de TiO_2 sintetizado con $\text{EAN}[\text{NO}_3]$.

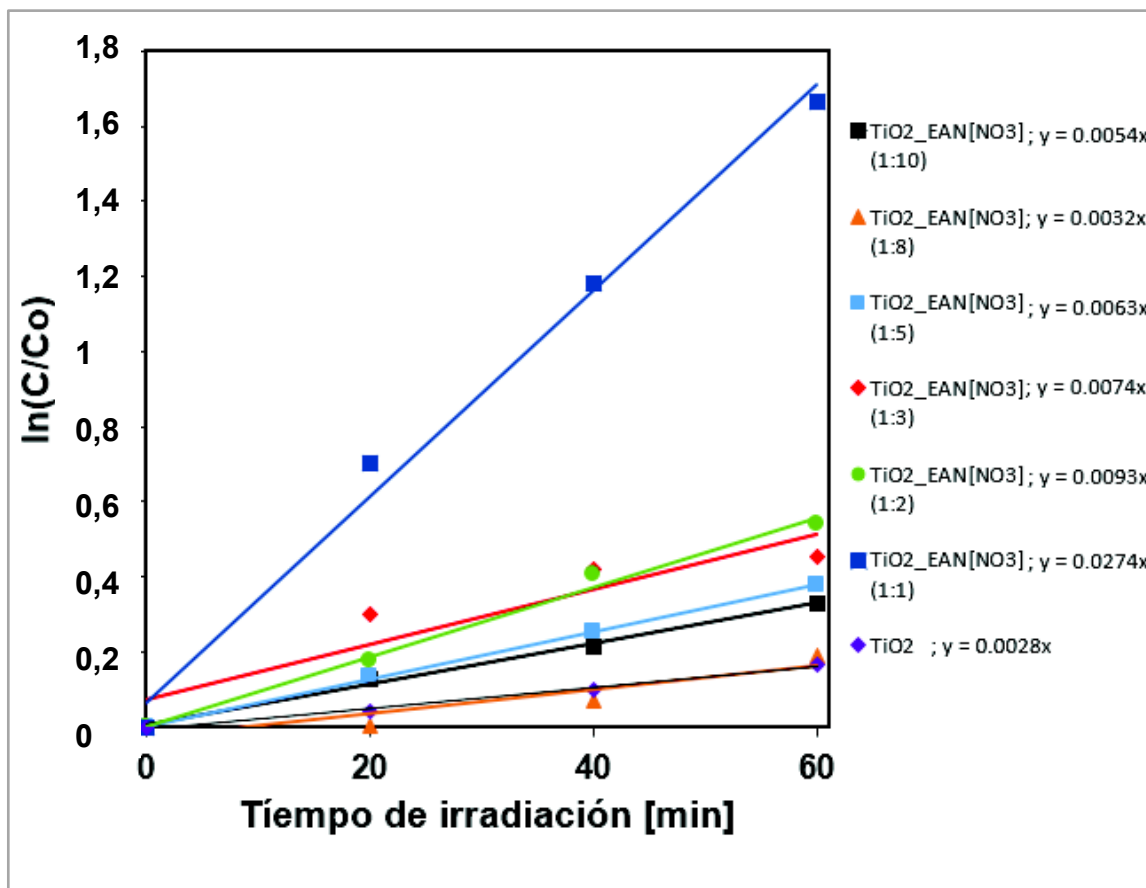


Tabla 4.2 Constante cinética k y porcentaje de degradación de fenol con micropartículas de $\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$.

Muestra	k (min^{-1})	Degradación de fenol bajo luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) (%)
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:10	0,0054	28
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:8	0,0032	17
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:5	0,0063	31
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:3	0,0074	36
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:2	0,0093	42
$\text{TiO}_2_EAN[\text{NO}_3]$ 1:1	0,0274	81
TiO_2	0,0028	15

ESPECIES ACTIVAS DOMINANTES

El efecto scavenger tiene como objetivo, limitar la participación de determinadas especies activas en el proceso de degradación de fenol, mediante la adición de sustancias que disputan con el contaminante los sitios activos en la superficie del fotocatalizador (Kommineni et al., 2000).

De acuerdo a los resultados de la prueba con scavengers de la **Tabla 4.3**, la principal especie activa responsable de la degradación de fenol es el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), y en segundo lugar los radicales hidroxilo ($\bullet OH$), ya que la limitación de estas especies activas, resultan en un bajo desempeño fotocatalítico, con un porcentaje de degradación de 6,89% y 33,56%, respectivamente.

Estos resultados pueden deberse a una alta producción de radicales superóxido, debido a una fuerte presencia de vacantes de oxígeno, lo cual permiten mejor absorción de O_2 en la superficie del catalizador, potencializando así la formación de estos radicales.

La formación de radicales superóxido, promueve una efectiva separación de cargas y consecuentemente, la oxidación de sustancias orgánicas.

Tabla 4.3 Resultados del efecto scavenger sobre la eficiencia de la degradación de fenol bajo irradiación de luz visible.

TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:1)	Degradación de fenol (%)				
	Scavenger	Benzoquinona	Nitrato de plata	Alcohol terbutílico	Oxalato de amonio
Especies activas	$O_2^{\bullet-}$	e^-	$\bullet OH$	h^+	
Luz visible ($\lambda > 420$ nm)	6,89	78,94	33,56	81,38	

INTERMEDIARIOS.

El área bajo la curva de los picos de respuesta generados por el HPLC, proporciona una aproximación adecuada de las cantidades relativas de componentes presentes en la

muestra bajo análisis (CHROMacademy, 2017). Como se puede observar en la **Tabla 4.5**, existe significativa reducción del área bajo la curva, entre los picos de fenol identificados antes de la irradiación con luz visible y después de 60 minutos de irradiación. Esta observación, ratifica los resultados de degradación de fenol evaluados bajo método colorimétrico, ya que una disminución del área se traduce a menor presencia de fenol en la muestra.

Los intermediarios detectados en este experimento fueron: hidroquinona y catecol. De acuerdo a la literatura, los $\bullet\text{OH}$ en conjunto con otras especies activas, atacan el anillo aromático, produciendo catecol e hidroquinona, luego el anillo se rompe para dar paso a la formación de ácido málico y seguidamente la formación de ácidos orgánicos de cadena corta, con mayor nivel de biodegradabilidad que luego se mineralizan (Andrade et al., 2006; Ewelina Grabowska et al., 2012).

Tabla 4.4 Tiempos de retención referencial de los principales intermediarios de la degradación de fenol.



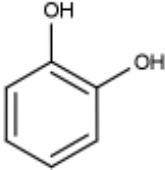
INTERMEDIARIO	Tiempo de retención (T_R)
Benzoquinona 	7,677
Hidroquinona 	5,036
Catecol 	8,17

Tabla 4.5 Resultados del análisis de HPLC.

Tiempo [min]	0		20		40		60	
	T _R	A(bajo la curva)	T _R	A(bajo la curva)	T _R	A(bajo la curva)	T _R	A(bajo la curva)
Fenol	16	13335680	16	6283610	16	3868474	15,71	2309583
Hidroqui nona	ND	ND	5	674000	5	939786	5,15	964474
Benzoq uinona	ND							
Catecol	ND	ND	8	494526	8	487818	8,25	485335

*ND: parámetro no detectado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES.

5.1

- La utilización de líquidos iónicos en la síntesis de TiO_2 , dio como resultado la formación de partículas esféricas de superficie más regular, alta superficie específica, e incrementa la formación de partículas pequeñas ($< 1\mu\text{m}$), respecto a las partículas de TiO_2 sin ILs.
- Todas las partículas de TiO_2 sintetizadas en presencia de ILs, presentan un mejoramiento de la actividad fotocatalítica, de acuerdo los resultados de degradación obtenidos, con un rango de remoción de fenol de 16 a 81%, respecto al TiO_2 sin ILs.
- De acuerdo a los resultados de espectroscopía XPS, la presencia de impurezas de especies carbonatadas en la superficie del TiO_2 , y nitrógeno intersticial en su estructura cristalina Ti-O-N, originario del líquido iónico nitrato de etilamonio, son responsables del incremento en la capacidad de absorción hacia el espectro visible, siendo beneficioso para la degradación fotocatalítica de fenol bajo luz visible ($\lambda > 420\text{ nm}$).
- De acuerdo a la microscopía RAMAN, el TiO_2 sintetizado en presencia de nitrato de etilamonio presenta una estructura cristalina mixta anatasa-rutilo. La posible presencia de vacantes de oxígeno, de acuerdo a los resultados XPS, generan una estructura cristalina flexible, lo cual pudo facilitar la transición de fases.
- El radical O_2^{\bullet} , seguido de $\bullet\text{OH}$, son las principales especies activas responsables de la degradación fotocatalítica de fenol bajo luz visible, de acuerdo a las pruebas con scavengers aplicadas.

- De acuerdo a los resultados de HPLC, los productos intermedios de la degradación de fenol fueron hidroquinona y catecol, especies que de acuerdo a literatura abren paso a la formación de ácidos de cadenas cortas susceptibles a mineralización.

RECOMENDACIONES.

- 5.2
- Para lograr mayor efectividad en la identificación de productos intermedios en la degradación de fenol, se recomienda el uso de otros métodos de análisis, ya que la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), necesita estándares de calibración, además, existen varios compuestos que poseen tiempos de retención similares, dificultando su identificación.
 - Es importante adicionar un estudio de cristalinidad de las micropartículas de TiO_2 , que podría ser evaluada mediante difracción de rayos X (XRD), con el fin de determinar los posibles efectos del uso de ILs sobre la densidad de defectos cristalinos, los cuales tienen gran influencia en la actividad fotocatalítica.
 - Para esclarecer y entender el mecanismo de dopaje de TiO_2 mediante ILs, se requiere de investigaciones adicionales sobre la estabilidad del ILs, frente al método hidrotermal utilizado para la síntesis de fotocatalizador, haciendo variaciones en los tiempos de cristalización.
 - Con el fin de visualizar el efecto de IL en el crecimiento de partículas mediante microscopía SEM, se recomienda la síntesis de partículas de TiO_2 bajo tiempos de cristalización más cortos, preferentemente menor a 6 h.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acosta Cordero, L., Pérez Ones, O., & Zumalacárregui de Cárdenas, L. (2016). Deshidratación de etanol empleando líquidos iónicos. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 20, 124-133.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1), 3-18.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>
- Alammar, T., Noei, H., Wang, Y., & Mudring, A.-V. (2013). Mild yet phase-selective preparation of TiO₂ nanoparticles from ionic liquids - a critical study. *Nanoscale*, 5(17), 8045-8055.
doi:10.1039/C3NR00824J
- Albert, L. (2004). Contaminación ambiental. Origen, clases, fuentes y efectos. In (pp. 228-231). Revista de la facultad de salud pública y nutrición.
- Andrade, L. S., Laurindo, E. A., Oliveira, R. V. d., Rocha-Filho, R. C., & Cass, Q. B. (2006). Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 369-373.
- Anicai, L., Petica, A., Patroi, D., Marinescu, V., Prioteasa, P., & Costovici, S. (2015). Electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ nanopowder involving choline chloride based ionic liquids. *Materials Science and Engineering: B*, 199, 87-95.
- Anouti, M., & Jacquemin, J. (2014). Structuring reductive media containing protic ionic liquids and their application to the formation of metallic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, 1-11.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.064>
- Antonietti, M., Kuang, D., Smarsly, B., & Zhou, Y. (2004). Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(38), 4988-4992. doi:10.1002/anie.200460091
- Archer, M. D. (2008). *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion* (Vol. 3): Imperial College Press.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528), 269-271.
doi:10.1126/science.1061051
- AutoChem, M.-T. (2015). UV/VIS spectrophotometry. Fundamentals and Applications. Retrieved from Mettler Toledo website: http://www.mt.com/dam/non-indexed/po/ana/uvvis/UUVIS_SpectrophotometryGuide_09-15.pdf
- Batista, C. (2013). Un 70% de las aguas residuales de Latinoamérica vuelven a los ríos sin ser tratadas2016. Retrieved from <http://www.bancomundial.org/es/news/feature/2014/01/02/rios-de-latinoamerica-contaminadosfiles/313/rios-de-latinoamerica-contaminados.html>
- Bittencourt, C., Rutar, M., Umek, P., Mrzel, A., Vozel, K., Arcon, D., . . . Guttman, P. (2015). Molecular nitrogen in N-doped TiO₂ nanoribbons. *RSC Advances*, 5(30), 23350-23356.
doi:10.1039/C4RA14410D
- Bohórquez, A. J., Quiroz, H. P., & Dussan, A. (2016). Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV. *Información tecnológica*, 27(6), 185-192.

- Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D., & Esparza, P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, *135*, 527-535. doi:10.1016/j.solener.2016.06.022
- Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, *6*(3), 209-215. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>
- Cabildo Miranda, M. d. P., García Fraile, A., & López García, C. (2008). *Química orgánica*. Madrid, ES: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Cabrera, H., Garcés, M., & Paredes, P. (2012). *Proyecto de Desarrollo de Capacidades para el Uso Seguro de Aguas Servidas en Agricultura*: Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, Ministerio de Salud Pública.
- Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. In. Comisión Nacional de Energía Atómica.
- Carbajo Olleros, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10261/100081>
- Cargnello, M., Gordon, T. R., & Murray, C. B. (2014). Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*, *114*(19), 9319-9345. doi:10.1021/cr500170p
- Castrejón-Sánchez, V. H., Camps, E., & Camacho-López, M. (2014). Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy. *Superficies y vacío*, *27*, 88-92.
- Chemseddine, A., & Moritz, T. (1999). Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *1999*(2), 235-245. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(19990202)1999:2<235::AID-EJIC235>3.0.CO;2-N
- Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q., & Yang, D. (2007). Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*(9), 2741-2746. doi:10.1021/ie061491k
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, *44*(10), 2997-3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- CHROMacademy. (2017). Quantitative & Qualitative HPLC. In Crawfordscientific (Ed.).
- Dai, J., He, R., Yuan, Y., Wang, W., & Fang, D. (2014). TiO₂ nanoparticles: low-temperature hydrothermal synthesis in ionic liquids/water and the photocatalytic degradation for o-nitrophenol. *Environmental Technology*, *35*(2), 203-208. doi:10.1080/09593330.2013.822522
- Dambournet, D., Belharouak, I., & Amine, K. (2010). Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials*, *22*(3), 1173-1179. doi:10.1021/cm902613h
- Dewidar, H., Nosier, S. A., & El-Shazly, A. H. (2017). Photocatalytic degradation of phenol solution using Zinc Oxide/UV. *Journal of Chemical Health and Safety*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jchas.2017.06.001>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, *195*, 93-99. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Dhanasekaran, P., Vinod Selvaganesh, S., & Bhat, S. D. (2016). Nitrogen and carbon doped titanium oxide as an alternative and durable electrocatalyst support in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, *304*, 360-372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.045>

- Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C., & Giamello, E. (2007). N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*, 339(1), 44-56. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>
- Diak, M., Grabowska, E., & Zaleska, A. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of noble metal-modified TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets. *Applied Surface Science*, 347, 275-285. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.103>
- Ding, K., Miao, Z., Liu, Z., Zhang, Z., Han, B., An, G., . . . Xie, Y. (2007). Facile Synthesis of High Quality TiO₂ Nanocrystals in Ionic Liquid via a Microwave-Assisted Process. *Journal of the American Chemical Society*, 129(20), 6362-6363. doi:10.1021/ja070809c
- Dunnill, C. W., Ansari, Z., Kafizas, A., Perni, S., Morgan, D. J., Wilson, M., & Parkin, I. P. (2011). Visible light photocatalysts-N-doped TiO₂ by sol-gel, enhanced with surface bound silver nanoparticle islands. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11854-11861. doi:10.1039/C1JM11557J
- Dunnill, C. W., & Parkin, I. P. (2009). N-Doped Titania Thin Films Prepared by Atmospheric Pressure CVD using t-Butylamine as the Nitrogen Source: Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Chemical Vapor Deposition*, 15(7-9), 171-174. doi:10.1002/cvde.200806274
- Dunnill, C. W. H., Aiken, Z. A., Pratten, J., Wilson, M., Morgan, D. J., & Parkin, I. P. (2009). Enhanced photocatalytic activity under visible light in N-doped TiO₂ thin films produced by APCVD preparations using t-butylamine as a nitrogen source and their potential for antibacterial films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207(2), 244-253. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.07.024>
- Erdem, B., Hunsicker, R. A., Simmons, G. W., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., & El-Aasser, M. S. (2001). XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir*, 17(9), 2664-2669. doi:10.1021/la0015213
- Fazio, G., Ferrighi, L., & Di Valentin, C. (2015). Spherical versus Faceted Anatase TiO₂ Nanoparticles: A Model Study of Structural and Electronic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20735-20746. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06384
- Flores, J., Caballero, C., & Moreira, M. A. (2008). Una interpretación aproximativa del concepto de Hidrólisis en estructuras peptídicas en un Curso de Bioquímica del IPC en el contexto de la Teoría de los Campos Conceptuales de Vergnaud. *Revista de Investigación*, 32, 135-160.
- Floresyona, D., Goubard, F., Aubert, P.-H., Lampre, I., Mathurin, J., Dazzi, A., . . . Remita, H. (2017). Highly Active Poly(3-hexylthiophene) Nanostructures for Photocatalysis under Solar Light. *Applied Catalysis B: Environmental*. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.069
- Forero, J.-E., Ortiz, O.-P., & Rios, 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).
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000a). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000b). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
- García, D. (2007). *Tratamiento de aguas residuales Industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación*. Universidad Iberoamericana, México, D:F. Retrieved from <http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/014876/014876.pdf>
- Gindri, I. M., Frizzo, C. P., Bender, C. R., Tier, A. Z., Martins, M. A. P., Villetti, M. A., . . . Rodrigues, D. C. (2014). Preparation of TiO₂ Nanoparticles Coated with Ionic Liquids: A Supramolecular Approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(14), 11536-11543.
- Giraldo, L. F., Mejía, F., & Arango, J. (2012). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

- Grabowska, E., Marchelek, M., Klimczuk, T., Trykowski, G., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 191-206.
- Grabowska, E., Reszczyńska, J., & Zaleska, A. (2012). Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*, 46(17), 5453-5471. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.048>
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*, 108(1), 206-237. doi:10.1021/cr068040u
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0
- Hu, Y., Song, X., Jiang, S., & Wei, C. (2015). Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO. *Chemical Engineering Journal*, 274, 102-112. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.135>
- Huang, W. C., & Ting, J.-M. (2017). Novel nitrogen-doped anatase TiO₂ mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response. *Ceramics International*, 43(13), 9992-9997. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.012>
- Huang, Y., Ho, W., Lee, S., Zhang, L., Li, G., & Yu, J. C. (2008). Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO_x. *Langmuir*, 24(7), 3510-3516. doi:10.1021/la703333z
- Huo, J., Hu, Y., Jiang, H., & Li, C. (2014). In situ surface hydrogenation synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ with enhanced visible light photoactivity. *Nanoscale*, 6(15), 9078-9084. doi:10.1039/C4NR00972J
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., & Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545-4549. doi:10.1021/jp0273934
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- Jiang, Z., Liu, Y., Jing, T., Huang, B., Wang, Z., Zhang, X., . . . Dai, Y. (2017). Enhancing visible light photocatalytic activity of TiO₂ using a colorless molecule (2-methoxyethanol) due to hydrogen bond effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 230-236. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.009
- Kaur, J., Singh, R., & Pal, B. (2015). Influence of coinage and platinum group metal co-catalysis for the photocatalytic reduction of m-dinitrobenzene by P25 and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397, 99-105.
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462-464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003
- Klages, F. (1961). *Tratado de química orgánica* (Vol. 1): Reverté.
- Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, P. S., Flores, A., Rodriguez, R., . . . Brown, A. (2000). 3.0 Advanced Oxidation Processes. *Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated carbon, Synthetic resin sorbents*, 2, 109–208.
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761-1769. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.012
- Lens, P., Virkutyte, J., Jegatheesan, V., & Al-Abed, S. (2013). *Nanotechnology for water and wastewater treatment*: Iwa Publishing.
- Litter, M., Armienta, M., & Farías, S. (2009). Métodos espectrofotométricos UV-Vis. In *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y*

- suelos. Buenos Aires. Retrieved from <http://www.bvsde.paho.org/texcom/cd045364/MCEcap3.pdf>.
- Liu, L., Liu, H., Zhao, Y.-P., Wang, Y., Duan, Y., Gao, G., . . . Chen, W. (2008). Directed Synthesis of Hierarchical Nanostructured TiO₂ Catalysts and their Morphology-Dependent Photocatalysis for Phenol Degradation. *Environmental Science & Technology*, 42(7), 2342-2348. doi:10.1021/es070980o
- Liu, X., Chen, Y., Cao, C., Xu, J., Qian, Q., Luo, Y., . . . Chen, Q. (2015). Electrospun nitrogen and carbon co-doped porous TiO₂ nanofibers with high visible light photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, 39(9), 6944-6950. doi:10.1039/C5NJ01333J
- Llanes, G., Yaneth, C., & Mera Benavides, A. C. (2011a). Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79-88.
- Llanes, G., Yaneth, C., & Mera Benavides, A. C. (2011b). Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79-88.
- Luévano, M. J., Enciso-Muñoz, A., & Contreras-Solorio, D. (2013). *Ley de Snell generalizada y absorción óptica*. Paper presented at the 25 Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, Mexico. https://www.researchgate.net/publication/272482463_Ley_de_Snell_generalizada_y_absorcion_optica
- López-Ojeda, G. C., Vargaz-Zavala, A. V., Gutiérrez-Lara, M., Ramírez-Zamora, R. M., Durán-Moreno, A., & others. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(1), 75-84.
- Martín-Martínez, J. M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*: Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.
- Mathew, S., kumar Prasad, A., Benoy, T., Rakesh, P. P., Hari, M., Libish, T. M., . . . Vallabhan, C. P. G. (2012). UV-Visible Photoluminescence of TiO₂ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Fluorescence*, 22(6), 1563-1569. doi:10.1007/s10895-012-1096-3
- McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")* (2nd ed.): WileyBlackwell.
- Michałowicz, J., & Duda, W. (2007). Phenols—sources and toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3), 347-362.
- Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.
- Müller, N., & Nowack, B. (2010). PHOTOCATALYSIS FOR WATER TREATMENT. In.
- Nagaveni, K., Hegde, M. S., Ravishankar, N., Subbanna, G. N., & Madras, G. (2004). Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 20(7), 2900-2907. doi:10.1021/la035777v
- Nakashima, T., & Kimizuka, N. (2003). Interfacial Synthesis of Hollow TiO₂ Microspheres in Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125(21), 6386-6387. doi:10.1021/ja034954b
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001
- Ohtani, B. (2013). Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts. In *New and Future Developments in Catalysis* (pp. 121-144): Elsevier.

- Okamoto, K.-i., Yamamoto, Y., Tanaka, H., & Itaya, A. (1985). Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(7), 2023-2028. doi:10.1246/bcsj.58.2023
- OMS. (2006). Guía para la calidad del agua potable. In (tercera edición ed., Vol. 1). Organización Mundial de la Salud.
- OMS. (2017). Agua. In: Organización Mundial de la Salud.
- ONU. (2015). *Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas (WWDR)*. Retrieved from UNESCO:
http://www.unesco.org/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015Facts_Figures_SPA_web.pdf
- Osorio, F., Torres, J. C., & Sánchez, M. (2010). *Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Microorganismos y Agentes Contaminantes* (Ediciones Días de Santos ed.).
- Ouzzine, M., Maciá-Agulló, J. A., Lillo-Ródenas, M. A., Quijada, C., & Linares-Solano, A. (2014). Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154(Supplement C), 285-293. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.039>
- Parsons, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*: IWA publishing.
- Paszkiwicz, M., Łuczak, J., Lisowski, W., Patyk, P., & Zaleska-Medynska, A. (2016). The ILs-assisted solvothermal synthesis of TiO₂ spheres: The effect of ionic liquids on morphology and photoactivity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 223-237. doi:10.1016/j.apcatb.2015.11.019
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., . . . Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036
- Pelizzetti, E., & Minero, C. (1994). Metal Oxides as Photocatalysts for Environmental Detoxification. *Comments on Inorganic Chemistry*, 15(5-6), 297-337. doi:10.1080/02603599408035846
- Peric, B., Sierra, J., Martí, E., Cruañas, R., Garau, M. A., Arning, J., . . . Stolte, S. (2013). (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 261(Supplement C), 99-105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.070>
- Powell, M. J., Dunnill, C. W., & Parkin, I. P. (2014). N-doped TiO₂ visible light photocatalyst films via a sol-gel route using TMEDA as the nitrogen source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 281, 27-34. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.03.003>
- Reviews, C. (2016). *Chemistry of Nanocarbons: Chemistry, Materials science*: Cram101.
- Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of The Total Environment*, 291(1), 85-97. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01094-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01094-4)
- Rodriguez, T., Botelho, D., & Cleto, E. (2013). Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Revista Facultad de Ingeniería*(46), 24-38.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2).
- Sahoo, P., Martha, S., & Parida, K. (2016). *Solar Fuels from CO₂ Photoreduction over Nano-Structured Catalysts* (Vol. 855).

- Sano, T., Negishi, N., Koike, K., Takeuchi, K., & Matsuzawa, S. (2004). Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand. *Journal of Materials Chemistry*, 14(3), 380-384. doi:10.1039/B311444A
- Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In M. M. Khan, D. Pradhan, & Y. Sohn (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 19-40). Cham: Springer International Publishing.
- Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R. P., & Gopinath, C. S. (2005). Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanocatalyst. *Chemistry of Materials*, 17(25), 6349-6353. doi:10.1021/cm052047v
- SENAGUA. (2012). *Informe de Gestión 2012*. Retrieved from <http://www.agua.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/02/INFORME-GESTI%C3%93N-SENAGUA-2012.pdf>:
- Shammas, N. K., Wang, L. K., & Hung, Y. (2012). Handbook of Environment and Waste Management.
- Sierra Ramírez, C. A. (2011). *Calidad del agua: evaluación y diagnóstico*. Bogotá, CO: Ediciones de la U.
- Silva, M. E. (2000). *Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases /espectrometría de masas*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Retrieved from <http://biblioteca.ucm.es/tesis/19972000/X/0/X0053101.pdf>
- Simonsen, M. E. (2014). Heterogeneous Photocatalysis. In *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* (pp. 135-170): Elsevier.
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 3–9.
- Swapp, S. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM). Retrieved from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- Szilagyi, I., Szabo, T., Desert, A., Trefalt, G., Oncsik, T., & Borkovec, M. (2014). Particle aggregation mechanisms in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20), 9515-9524. doi:10.1039/C4CP00804A
- Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W.-N., & Hwang, B.-J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, 1(4), 243-267. doi:10.1039/C5NH00098J
- Tobalina, F. (2013). Espectroscopía UV-Vis para el análisis de muestras líquidas y sólidas. In Agilent Technologies.
- Toney, J. E. (2002). Photoluminescence Spectroscopy. In *Characterization of Materials*: John Wiley & Sons, Inc.
- Toscano Moreno, D. A. (2015). *Aplicación de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en la degradación del colorante Trucopocor Negro T extra y en la oxidación de sulfuro*. (B.S. thesis), San Francisco de Quito, Quito. Retrieved from <http://repositorio.usfq.edu.ec/handle/23000/4179> Available from Google Scholar
- Trapido, M. (2007). Ozone-based advanced oxidation processes. *Encyclopedia of Life Support Systems [Электронный ресурс]/URL: www.eols.net/EolssampleAllChapter.aspx (дата обращения 10.05. 2013)*.
- UN-Water. (2011). *Policy Brief on Water Quality*. Retrieved from <http://www.unwater.org/publications/un-water-policy-brief-water-quality/>: http://www.unwater.org/downloads/waterquality_policybrief.pdf
- UNESCO. (2017). La contaminación del agua sigue creciendo a nivel mundial. Retrieved from <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution/>

- Van der Heide, P. (2011). *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*: John Wiley & Sons.
- Virkutyte, J., Varma, R. S., & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of micropollutants in water and wastewater*: IWA Publishing.
- Wang, G., Xu, L., Zhang, J., Yin, T., & Han, D. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 9. doi:10.1155/2012/265760
- Wang, L., Yang, X., Zhao, X., Zhang, R., & Yang, Y. (2011). Preparation of TiO₂ Nanoparticles in the Solvothermal Method. *Key Engineering Materials*, 474-476. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.474-476.1672
- Wei, T.-Y., & Wan, C.-c. (1992). Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 69(2), 241-249. doi:http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(92)85284-2
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S. H., & Khaoula, C. (2014). Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 50, 559-566. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.068
- Yu, C., Zhou, W., Liu, H., Liu, Y., & Dionysiou, D. D. (2016). Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 287, 117-129. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.112
- Yu, S., Liu, B., Wang, Q., Gao, Y., Shi, Y., Feng, X., . . . Zhang, J. (2014). Ionic Liquid Assisted Chemical Strategy to TiO₂ Hollow Nanocube Assemblies with Surface-Fluorination and Nitridation and High Energy Crystal Facet Exposure for Enhanced Photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(13), 10283-10295. doi:10.1021/am5016809
- Zhang, B., Xue, Z., Xue, Y., Huang, Z., Li, Z., & Hao, J. (2015). Ionic liquid-assisted synthesis of morphology-controlled TiO₂ particles with efficient photocatalytic activity. *RSC Advances*, 5(99), 81108-81114. doi:10.1039/C5RA17213F
- Łuczak, J., Paszkiewicz, M., Krukowska, A., Malankowska, A., & Zaleska-Medynska, A. (2016a). Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role. *Advances in Colloid and Interface Science*, 230, 13-28. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.006
- Łuczak, J., Paszkiewicz, M., Krukowska, A., Malankowska, A., & Zaleska-Medynska, A. (2016b). Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 2: Application in synthesis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 227, 1-52.

ANEXOS.

ANEXO 1

SUSPENSIONES COLOIDALES DE TiO_2

Imagen 6.1 Suspensiones coloidales con 1, 2 o 3 lavados, de MPs de TiO_2 sintetizadas con $\text{EAN}[\text{NO}_3]$ a diferentes fracciones molares



ANEXO 2

CURVA DE CALIBRACIÓN DE FENOL

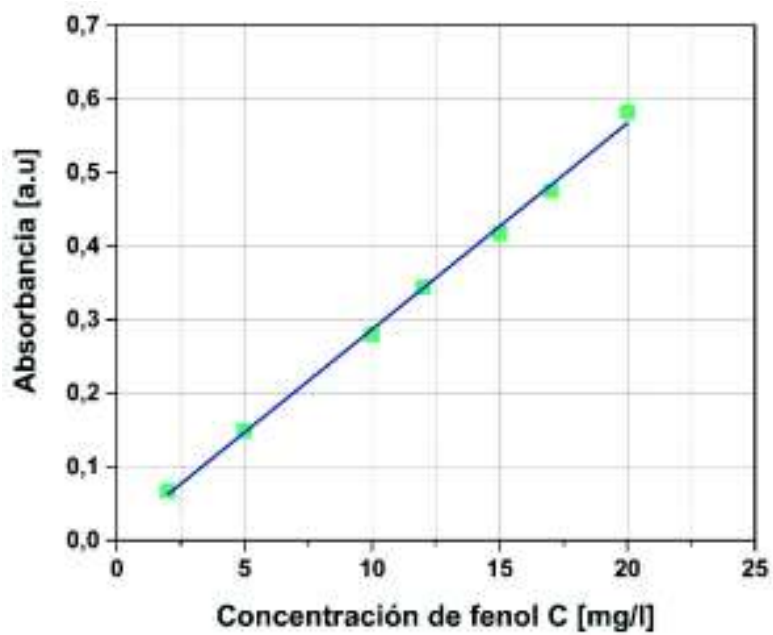


Figura 6.1 Curva de calibración de fenol.

ANEXO 3

RESULTADOS DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL

Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO₂.

6.1 **Tabla 6.1** Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂ sin ILs.

TiO ₂ _Puro							
Time (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,51	18,08	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0028t$	0
20	0,49	17,37	0,96	96,05	0,04		4
40	0,47	16,37	0,91	90,52	0,10		9
60	0,44	15,30	0,85	84,59	0,17		15

6.2 **Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO₂ sintetizadas con MIN[Cl].**

Tabla 6.2 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:10).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:10)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,55	19,40	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0059t$	0
20	0,47	16,48	0,85	84,91	0,16		15
40	0,42	14,76	0,76	76,07	0,27		24
60	0,39	13,58	0,70	70,00	0,36		30

Tabla 6.3 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:8).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:8)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,46	16,01	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0064t$	0
20	0,43	15,23	0,95	95,09	0,05		5
40	0,36	12,58	0,79	78,59	0,24		21
60	0,32	11,12	0,69	69,44	0,36		31

Tabla 6.4 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:5).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:5)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,53	18,55	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0063t$	0
20	0,49	17,33	0,93	93,45	0,07		7
40	0,45	15,90	0,86	85,75	0,15		14
60	0,36	12,55	0,68	67,65	0,39		32

Tabla 6.5 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:3).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:3)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,52	18,26	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0065t$	0
20	0,47	16,37	0,90	89,63	0,11		10
40	0,40	14,14	0,77	77,41	0,26		23
60	0,35	12,40	0,68	67,92	0,39		32

Tabla 6.6 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:2).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:2)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,53	18,84	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0067t$	0
20	0,45	15,86	0,84	84,14	0,17		16
40	0,40	13,94	0,74	73,97	0,30		26
60	0,36	12,62	0,67	66,96	0,40		33

Tabla 6.7 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_MIN[Cl] (1:1).

TiO ₂ _MIN[Cl] (1:1)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,55	19,23	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0064t$	0
20	0,45	15,74	0,82	81,89	0,20		18
40	0,42	14,74	0,77	76,69	0,27		23
60	0,37	12,80	0,67	66,56	0,41		33

6.3 Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO₂ sintetizadas con EAN[NO₃].

Tabla 6.8 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:10).

TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:10)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co (%)	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,56	19,90	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0054t$	0
20	0,50	17,51	0,88	87,98	0,13		12
40	0,46	16,08	0,81	80,80	0,21		19
60	0,41	14,30	0,72	71,83	0,33		28

Tabla 6.9 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:8).

TiO ₂ _EAN[NO ₃] (1:8)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,51	17,98	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0032t$	0
20	0,51	17,87	0,99	99,40	0,01		1
40	0,48	16,76	0,93	93,24	0,07		7
60	0,42	14,83	0,83	82,52	0,19		17

Tabla 6.10 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:5).

TiO ₂ EAN[NO ₃] (1:5)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,56	19,68	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0063t$	0
20	0,49	17,23	0,88	87,54	0,13		12
40	0,43	15,26	0,78	77,55	0,25		22
60	0,38	13,49	0,69	68,54	0,38		31

Tabla 6.11 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:3).

TiO ₂ EAN[NO ₃] (1:3)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,52	18,15	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0074t$	0
20	0,38	13,44	0,74	74,03	0,30		26
40	0,34	11,94	0,66	65,77	0,42		34
60	0,33	11,55	0,64	63,60	0,45		36

Tabla 6.12 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:2).

TiO ₂ EAN[NO ₃] (1:2)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,51	17,83	0,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0093t$	0
20	0,43	14,98	0,84	83,98	0,17		16
40	0,34	11,90	0,67	66,75	0,40		33
60	0,30	10,37	0,58	58,14	0,54		42

Tabla 6.13 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[NO₃] (1:1).

TiO ₂ EAN[NO ₃] (1:1)							
Tiempo (min)	Abs (nm)	C (mg/l)	C/Co	C/Co (%)	ln(C/Co)	Cinética de la reacción (k)	Degradación (%)
0	0,50	17,65	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0274t$	0
20	0,25	8,75	0,50	49,56	0,70		50
40	0,16	5,43	0,31	30,74	1,18		69
60	0,10	3,33	0,19	18,88	1,67		81

6.4

Resultados fotocatalíticos de las micropartículas de TiO₂ sintetizadas con EAN[Cl].

Tabla 6.14 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:10).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:10)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,54	19,19	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0027t$	0
20	0,50	17,65	0,92	92,00	0,08		8
40	0,49	17,40	0,91	90,69	0,10		9
60	0,46	16,12	0,84	83,99	0,17		16

Tabla 6.15 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:8).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:8)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,52	18,48	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0053t$	0
20	0,46	16,17	0,88	87,53	0,13		12
40	0,41	14,49	0,78	78,45	0,24		22
60	0,38	13,48	0,73	72,94	0,32		27

Tabla 6.16 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:5).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:5)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,51	18,12	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0048t$	0
20	0,46	16,01	0,88	88,37	0,12		12
40	0,41	14,26	0,79	78,71	0,24		21
60	0,39	13,69	0,76	75,56	0,28		24

Tabla 6.17 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:3).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:3)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,53	18,80	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0059t$	0
20	0,47	16,69	0,89	88,79	0,12		11
40	0,41	14,48	0,77	77,01	0,26		23
60	0,38	13,33	0,71	70,93	0,34		29

Tabla 6.18 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:2).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:2)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,54	19,08	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0065t$	0
20	0,45	15,76	0,83	82,59	0,19		17
40	0,39	13,80	0,72	72,30	0,32		28
60	0,37	12,94	0,68	67,81	0,39		32

Tabla 6.19 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_EAN[Cl] (1:1).

TiO ₂ _EAN[Cl] (1:1)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,54	18,94	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0088t$	0
20	0,43	15,26	0,81	80,58	0,22		19
40	0,38	13,37	0,71	70,58	0,35		29
60	0,32	11,01	0,58	58,14	0,54		42

Resultados de la fotodegradación de fenol con micropartículas de TiO₂ sintetizadas con N-HA[I].

Tabla 6.20 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:10).

6.5

TiO ₂ _N-HA[I] (1:10)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,55	21,35	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0076t$	0
20	0,44	16,98	0,80	79,56	0,23		20
40	0,39	15,13	0,71	70,89	0,34		29
60	0,35	13,32	0,62	62,41	0,47		38

Tabla 6.21 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:8).

TiO ₂ _N-HA[I] (1:8)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,56	21,92	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0092t$	0
20	0,46	17,85	0,81	81,42	0,21		19
40	0,38	14,43	0,66	65,83	0,42		34
60	0,34	12,70	0,58	57,95	0,55		42

Tabla 6.22 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:5).

TiO ₂ _N-HA[I] (1:5)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,56	22,09	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,006t$	0
20	0,47	18,14	0,82	82,11	0,20		18
40	0,43	16,45	0,74	74,47	0,29		26
60	0,40	15,30	0,69	69,26	0,37		31

Tabla 6.23 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:3).

TiO ₂ _N-HA[I] (1:3)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,55	21,59	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0065t$	0
20	0,46	18,01	0,83	83,42	0,18		17
40	0,42	16,04	0,74	74,27	0,30		26
60	0,38	14,56	0,67	67,41	0,39		33

Tabla 6.24 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:2).

TiO ₂ _N-HA[I] (1:2)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,56	21,92	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0064t$	0
20	0,47	18,42	0,84	84,04	0,17		16
40	0,41	15,75	0,72	71,84	0,33		28
60	0,39	15,09	0,69	68,84	0,37		31

Tabla 6.25 Resultados de la fotodegradación de fenol con TiO₂_N-HA[I] (1:1).

TiO ₂ _N-HA[I] (1:2)							
Tiempo [min]	Abs [nm]	C [mg/l]	C/Co	C/Co [%]	ln(C/Co)	Cinética de la reacción	Degradación [%]
0	0,56	21,92	1,00	100,00	0,00	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0,0064t$	0
20	0,47	18,42	0,84	84,04	0,17		16
40	0,41	15,75	0,72	71,84	0,33		28
60	0,39	15,09	0,69	68,84	0,37		31

ANEXO 4

ESPECTROS DE FOLUMINISCENCIA

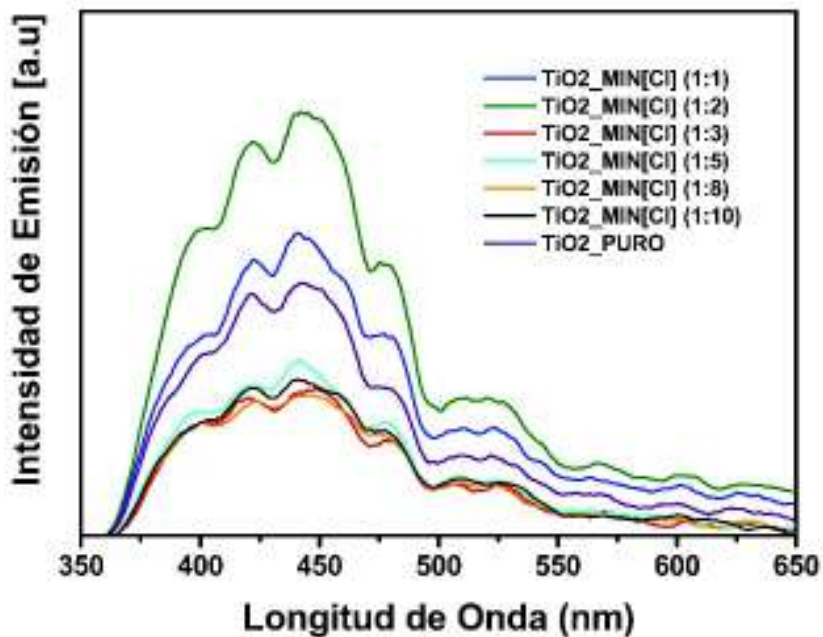


Figura 6.2 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO_2 sintetizado en presencia de cloruro de 1-metilimidazolio $\text{MIN}[\text{Cl}]$. Emisión $\lambda = 300 \text{ nm}$.

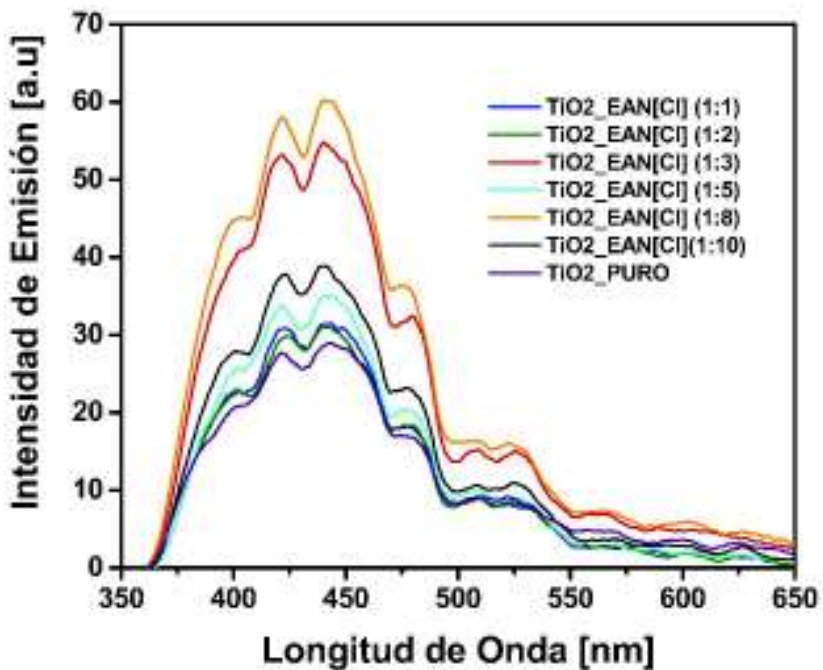


Figura 6.3 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO_2 sintetizado en presencia de cloruro de etilamonio $\text{EAN}[\text{Cl}]$. Emisión $\lambda = 300 \text{ nm}$.

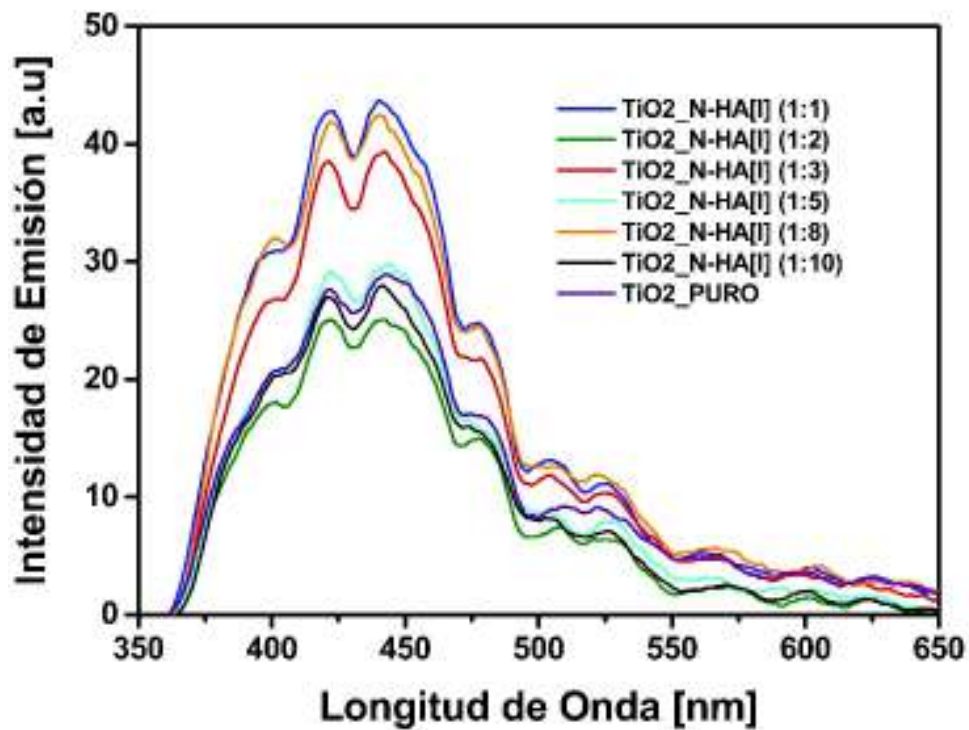


Figura 6.4 Espectro de fotoluminiscencia de MPs de TiO₂ sintetizado con Ioduro de N-hexilamonio N-HA[1]. Emisión $\lambda = 300$ nm.

ANEXO 5

TABLA RESUMEN DE RESULTADOS XPS

Tabla 6.26 Composición elemental (en %) y carácter químico de los estados de titanio, oxígeno, carbono y nitrógeno en la capa superficial de partículas de TiO₂ sintetizadas con EAN, evaluadas mediante XPS.

	Ti 2p _{3/2} fracción (%)		O1s fracción (%)			C1s fracción (%)			N1s fracción (%)						
	Σ Ti (at.%)	Ti(4+) 458.7±0.1 eV	Ti-O _{lin} 529.6±0.1 eV	Ti-O _{surf} 530.3±0.1 eV	- Ti-O-N, -C=O 531.3±0.1 eV	-OH 532.2±0.1 eV	"A" C-C 284.6 eV	"B" C-OH N-C-C-N 286.0 ± 0.1 eV	"C" -C=O N-C=N 289.0 ± 0.1 eV	N-C 399.8 ± 0.1 eV	NOx 399.8 ± 0.1 eV				
TiO ₂ - EAN 1:1, 24h	23.31	93.43	6.57	63.05	74.56	15.33	7.72	2.39	13.26	64.56	27.42	8.02	0.38	84.89	5.11