

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**“FOTODEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE Y UV
USANDO PUNTOS DE CARBONO CON GADOLINIO O TERBIO
SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR”**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA AMBIENTAL**

JESSICA PATRICIA NARVÁEZ MEJÍA
jessica.narváez@epn.edu.ec

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

CODIRECTORA: MsC. MARÍA BELÉN ALDÁS
maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, noviembre 2017

DECLARACIÓN

Yo, Jessica Patricia Narváez Mejía, declaro bajo juramento que el trabajo aquí 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 normatividad institucional vigente.

NARVÁEZ MEJÍA JESSICA PATRICIA

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Jessica Patricia Narvéez Mejía, bajo nuestra supervisión.

PhD. PATRICIO ESPINOZA
DIRECTOR DEL PROYECTO

MsC. MARÍA BELÉN ALDÁS
CODIRECTORA DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Gracias al creador de la vida. Gracias a mis madres (Giovanna e Irene) por todo el amor y dedicación. A mis padres (Patricio y Hugo) por ser ejemplo de perseverancia, honorabilidad, por enseñarme que la palabra tiene poder y que una promesa debe ser cumplida siempre. Gracias a mis hermanos (Shaquira, Lorena, Pamela, Patricio y Juan David el más pequeño que me ha enseñado que la paciencia es una cualidad que la aprendemos juntos. A mis tíos (Maritza, Rommel, Xiomara, Richart) por haber sido como hermanos en mi infancia e inspirarme musicalmente. *¡Larga vida al reggae, folklórica, salsa, clásica y rock!*

Gracias a mis profesores por su confianza, comprensión y sabiduría. Llevo conmigo frases y conocimientos que me acompañarán el resto de mi vida. En especial al Dr. Patricio Espinoza por la oportunidad de realizar mi proyecto de investigación en Polonia. Ing. María Belén Aldás por su dedicación y paciencia en la misma. A la Dra. Anna Balarezo por su apoyo y cariño de siempre.

To Dra. Adriana Zaleska-Medynska, Dra. Anna Malankowska, Dra. Anna Golabkiewska, Martyna Marchelek, and the entire Department of Environmental Chemistry at the University of Gdansk-Poland. I greatly appreciate you for being courageous who have dedicated their lives to research and for all the support to this project. *Dziękuję, że mnie wspierasz oraz za Twoją przyjaźń.*

Gracias a mis amig@s que si los nombro no alcanzan en la hoja, por compartir en el aula la aventura de aprender, reír, jugar y amar. Sobre todo a nuestra comunidad ecuatoriana en Polonia (Micaela, Pablo, Stalin) Entendimos que juntos era posible hacer un nuevo camino de cooperación y no de competencia. Ahora vemos que hemos ganado todos. Gracias a Vale, Majo, Caro, Sofy hemos crecido y formado juntas, ahora desde distintos puntos seguimos *Juntas abriendo caminos*. A Nathaly (Gata) ahora eres nuestro ángel, gracias por enseñarnos a disfrutar cada minuto de vida

DEDICATORIA

Este trabajo de investigación está dedicado a mis padres, en especial a mi madre-abuelita Irene Escobar y mi madre Giovanna Mejía por haber sido mi ejemplo y fortaleza a lo largo de estos años. Les debo la vida y los sueños.

A mis hermanos por la comprensión de las horas en las que no hemos podido estar juntos.

A NEO-AYNI, compañer@s de camino, para recordar siempre, que debemos acercar la ciencia y la tecnología a la comunidad, despertando el deseo de aprender y construyendo un mundo más equitativamente feliz para todos.

A mí, para recordarme que la ciencia y la filosofía siempre deben ser herramientas para hacer un mundo mejor más humano.

A todos aquellos ingeniosos que quieran usar esta información en favor del mejoramiento ambiental.

A ti.

CONTENIDO

DECLARACIÓN.....	II
CERTIFICACIÓN.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
DEDICATORIA.....	V
CONTENIDO.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
INDICE DE TABLAS.....	XIV
SIMBOLOGÍA Y SIGLAS.....	XVI
RESUMEN.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
PRESENTACIÓN.....	XX
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 GENERAL.....	3
1.2.2 ESPECÍFICOS.....	3
1.3 ALCANCE.....	4
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.5 HIPÓTESIS.....	5
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	6
2.1.1 TOLUENO.....	6
2.1.2 CADENA DE DEGRADACIÓN DEL TOLUENO.....	7
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA).....	8
2.2.1 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	9

2.2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	9
2.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS	11
2.4 CLASIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	11
2.5 PROPIEDADES Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DELTiO ₂	13
2.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	15
2.6.1 ARRIBA HACIA ABAJO.....	15
2.6.2 ABAJO HACIA ARRIBA.....	15
2.7 PUNTOS CUÁNTICOS.....	16
2.7.1 GENERALIDADES.....	16
2.7.2 DEFINICIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS (PCs).....	16
2.7.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS.....	17
2.7.4 CLASIFICACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS.....	17
2.8 PUNTOS DE CARBONO (PC).....	17
2.8.1 USOS DE LOS PUNTOS DE CARBONO.....	18
2.8.2 CARACTERÍSTICAS DE PUNTOS DE CARBONO (PC).....	18
2.9 SÍNTESIS DE PUNTOS DE CARBONO.....	20
2.9.1 MÉTODO HIDROTERMAL.....	20
2.9.2 MÉTODO SOLVOTERMAL.....	22
2.9.3 MÉTODO HORNO MICROONDAS.....	22
2.9.4 MICROONDAS Y DIÁLISIS.....	22
2.10 TIERRAS RARAS O LANTÁNIDOS.....	23
2.11 ACOPLAMIENTO DE PC Y LÁNTÁNIDOS SOBRE SEMICONDUCTOR ..	24
2.11.1 MÉTODO DE ADSORCIÓN DIRECTA	26
2.11.2 MÉTODO DE ADSORCIÓN ASISTIDO POR ENLAZADOR	26
2.11.3 MÉTODO DE COMBINACIÓN Y SÍNTESIS IN-SITU	26
2.11.4 MÉTODO DE COMBINACIÓN CON SÍNTESIS PREVIA	27
2.12 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	27

2.12.1 MORFOLOGÍA	27
2.12.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES	27
2.12.3 ÓPTICAS	28
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	29
3.1 PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1.1 SÍNTESIS REALIZADAS	29
3.2 SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO COMO SEMICONDUCTOR	29
3.2.1 REACTIVOS	29
3.2.2 EQUIPOS	30
3.2.3 PROCEDIMIENTO	30
3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PC	32
3.3.1 SINTETIZACIÓN DE LOS PC A PARTIR DE SACAROSA, MÉTODO HIDROTERMAL.....	33
3.3.2 SINTETIZACIÓN DE LOS PC A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO, MÉTODO MICROONDAS.....	34
3.3.3 SINTETIZACIÓN DE LOS PC (SACAROSA O ÁCIDO CÍTRICO) CON LANTÁNIDOS, MÉTODO DE MICROONDAS-DIÁLISIS.....	35
3.4 DEPOSICIÓN DE PC SOBRE TiO ₂	37
3.4.1 PC DE SACAROSA SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIAL (P ₂₅)	37
3.4.2 PC DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE P ₂₅	37
3.4.2.1 Mezcla y adsorción	37
3.4.3 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE TiO ₂	38
3.4.3.1 Mezcla y adsorción	38
3.4.4 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE P ₂₅	39
3.4.4.1 Hidrotermal	39
3.4.5 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE TiO ₂	39
3.4.5.1 Hidrotermal.....	39

3.5 COMPUESTO FINAL SEMICONDUCTOR-LANTÁNIDO-PC	40
3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	41
3.6.1 MECANISMO DE REACCIÓN.....	41
3.7 CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS DE CARBONO.....	43
3.7.1 MORFOLOGÍA.....	43
3.7.1.1 <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	43
3.7.1.2 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	44
3.7.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....	44
3.7.2.1 <i>Análisis de difracción de rayos X (XRD)</i>	44
3.7.2.2 <i>Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	44
3.7.3 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	45
3.7.3.1 <i>Espectros de absorbancia en la región UV-Vis</i>	45
3.7.3.2 <i>Espectrometría de fotoluminiscencia</i>	45
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS.....	46
4.1.1.1 <i>Espectros de absorbancia en la región UV-VIS</i>	46
4.1.1.2 <i>Espectroscopía de fotoluminiscencia</i>	47
4.1.2 PROPIEDADES MORFOLÓGICAS.....	50
4.1.2.1 <i>Análisis TEM Microscopía electrónica de transmisión</i>	50
4.1.2.2 <i>Análisis SEM Microscopía Electrónica De Barrido</i>	74
4.1.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES	75
4.1.3.1 <i>Análisis por XRD Análisis Difracción De Rayos X</i>	53
4.1.3.2 <i>Análisis FTIR Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier</i> 55	
4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS DIFERENTES MUESTRAS	57
4.2.1 FOTOACTIVIDAD DE LAS MICROESFERAS DE TiO ₂	57
4.2.2 FOTOACTIVIDAD DE PC DE SACAROSA MÉTODO HIDROTERMAL SOBRE P ₂₅	58

4.2.3 FOTOACTIVIDAD DE LOS PC A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO (VÍA MICROONDA) MEDIANTE MEZCLADO Y ADSORCIÓN E HIDROTHERMAL.....	61
4.2.4 FOTOACTIVIDAD DE PC (SACAROSA) DECORADOS CON LANTÁNIDOS (GADOLINIO O TERBIO).....	64
4.2.5 FOTOACTIVIDAD DE PC (ÁCIDO CÍTRICO) DECORADOS CON LANTÁNIDOS (GADOLINIO O TERBIO)	67
4.3 TEST DE ESTABILIDAD.....	71
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
5.1 CONCLUSIONES.....	73
5.2 RECOMENDACIONES.....	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	
6.1 SUPLEMENTO DE LOS ANÁLISIS FTIR REALIZADOS A LOS NUEVOS FOTOCATALIZADORES.....	85
6.2 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	88
6.3 RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465$	89
6.4 RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415$	94

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-1.	ESTRUCTURA DEL TOLUENO	7
FIGURA 2-2.	POSIBLES RUTAS DE DEGRADACIÓN DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA.	8
FIGURA 2-3.	PROCESO DE FOTOCATÁLISIS DEL DIÓXIDO DE TITANIO	10
FIGURA 2-4.	CLASIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	12
FIGURA 2-5.	ESTRUCTURAS DE LAS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EN ORDEN DE DESCUBRIMIENTO	13
FIGURA 2-6.	FORMAS CRISTALINAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO	14
FIGURA 2-7.	EJEMPLO DE SÍNTESIS DE PUNTOS DE CARBONO Y SU MEJORAMIENTO DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA	18
FIGURA 2-8.	IMÁGENES DE APLICACIONES DE FLUORESCENCIA	18
FIGURA 2-9.	MECANISMOS DE EXCITACIÓN FOTOCATALÍTICA PC-SEMICONDUCTOR (A) DEPÓSITO DE e^- (B) AGENTE DE CONVERSIÓN ASCENDENTE	19
FIGURA 2-10.	SÍNTESIS HIDROTERMAL DE N-PC MEDIANTE LA CARBONIZACIÓN DE GLUCOSA Y SERINA	21
FIGURA 2-11.	CONFIGURACIÓN DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	21
FIGURA 2-12.	MECANISMO DE SÍNTESIS CON MICROONDA Y DIÁLISIS	23
FIGURA 2-13.	MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE NANOPARTÍCULAS DE SEMICONDUCTOR Y PUNTOS CUÁNTICOS	25
FIGURA 3-1.	SÍNTESIS REALIZADAS	29
FIGURA 3-2.	(a) CENTRÍFUGA, (b) HORNO DE SECADO, (c) HORNO DE CALCINACIÓN (MUFLA)	30
FIGURA 3-3.	SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO	31
FIGURA 3-4.	SÍNTESIS DE PC A PARTIR DE SACAROSA	34

FIGURA 3-5.	PROCESO DE SÍNTESIS VÍA MICROONDAS Y DIÁLISIS	36
FIGURA 3-6.	MÉTODO DE SÍNTESIS FINAL ELEGIDO COMO EL IDÓNEO	40
FIGURA 3-7.	REACTOR DONDE SE REALIZÓ LA FOTODEGRADACIÓN DEL TOLUENO	41
FIGURA 3-8.	PROCESO DE TOMA DE MUESTRA DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA	42
FIGURA 3-9	FOTODEGRADACIÓN DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA	43
FIGURA 3-10.	PANTALLA DEL PROGRAMA LS50B STATUS	45
FIGURA 4-1.	ESPECTRO DE ABSORBANCIA EN LA REGIÓN UV-Vis DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS	47
FIGURA 4-2.	ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA DE LAS MUESTRAS	48
FIGURA 4-3.	IMAGEN TEM DE PC ÁCIDO CÍTRICO A DIFERENTES ESCALAS Y SU DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑO (c) CON BAJA Y ALTA RESOLUCIÓN (a y b) RESPECTIVAMENTE	50
FIGURA 4-4.	IMAGEN TEM A DIFERENTES ESCALAS DE GD-PC ÁCIDO CÍTRICO Y SU DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑO	51
FIGURA 4-5.	ANÁLISIS SEM Y SU DIÁMETRO DE NANOPARTÍCULA nm.	52
FIGURA 4-6.	DIFRACTOGRAMA (XRD) DE LOS NUEVOS COMPÓSITOS	55
FIGURA 4-7.	FTIR DE PC SINTETIZADOS A PARTIR DE a) ÁCIDO CÍTRICO, b) SACAROSA	56
FIGURA 4-8.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO USANDO TiO ₂	58
FIGURA 4-9.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$ DE P _{25_5} mL_PC_sacarosa, P _{25_25} mL_PC_sacarosa.	59
FIGURA 4-10.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ DE P _{25_5} mL_PC_sacarosa, P _{25_25} mL_PC_sacarosa.	60

FIGURA 4-11	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE DE TiO ₂ _PC_cítrico bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	63
FIGURA 4-12.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE DE TiO ₂ _PC_cítrico bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	63
FIGURA 4-13.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Gd_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	65
FIGURA 4-14.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Gd_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	65
FIGURA 4-15.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Tb_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	66
FIGURA 4-16.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Tb_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	67
FIGURA 4-17.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Gd_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	69
FIGURA 4-18.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Gd_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	69
FIGURA 4-19.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Tb_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	70
FIGURA 4-20.	DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO ₂ _Tb_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	71
FIGURA 6-1	FTIR DE PUNTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO DEPOSITADOS SOBRE TiO ₂ POR DIFERENTES MÉTODOS	85
FIGURA 6-2	FTIR DE LOS PUNTOS DE CARBONO CON LANTÁNIDOS Y DEPOSITADOS SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO.	86
FIGURA 6-3	RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$ a) ácido cítrico y b) sacarosa	93
FIGURA 6-4	RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ a) ÁCIDO CÍTRICO y b) SACAROSA	98

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1	RESUMEN DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS	33
TABLA 4.1.	RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE XRD DE LAS NANOPARTÍCULAS	53
TABLA 4.2.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO	57
TABLA 4.3.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	59
TABLA 4.4.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415$	60
TABLA 4.5.	FOTOACTIVIDAD DE $\text{TiO}_2\text{-PC}_{\text{cítrico}}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$	61
TABLA 4.6.	FOTOACTIVIDAD DE $\text{TiO}_2\text{-PC}_{\text{cítrico}}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	62
TABLA 4.7.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA $\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}_{\text{sacarosa}}$	65
TABLA 4.8.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA $\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}_{\text{sacarosa}}$	66
TABLA 4.9.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA $\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}_{\text{cítrico}}$	68
TABLA 4.10.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA $\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}_{\text{cítrico}}$	70
TABLA 4.11.	TEST DE ESTABILIDAD DE LAS MEJORES MUESTRAS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$	71
TABLA 6-1.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO_2 PURO	90
TABLA 6-2.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Gd-5 mL-PC}_{\text{ácido cítrico}}$	90
TABLA 6-3.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Gd-10 mL-PC}_{\text{ácido cítrico}}$	90
TABLA 6-4	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Tb-5 mL-PC}_{\text{ácido cítrico}}$	91
TABLA 6-5.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Tb-10 mL-PC}_{\text{ácido cítrico}}$	91
TABLA 6-6.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Gd-5 mL-PC}_{\text{sacarosa}}$	91
TABLA 6-7.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE $\text{TiO}_2\text{-Gd-10 mL-PC}_{\text{sacarosa}}$	92

TABLA 6-8.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_5 mLPC_ sacarosa	92
TABLA 6-9.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_10 mLPC_ sacarosa	92
TABLA 6-10.	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ PURO	95
TABLA 6-11	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Gd_5 mL_PC_ácido cítrico	95
TABLA 6-12	TABLA 6-12: CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Gd_10 mL_PC_ácido cítrico	95
TABLA 6-13	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_5 mL_PC_ácido cítrico	96
TABLA 6-14	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_10 mL_PC_ácido cítrico	96
TABLA 6-15	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Gd_5 mL_PC_sacarosa	96
TABLA 6-16	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Gd_10 mLPC_ sacarosa	97
TABLA 6-17	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_5 mLPC_ sacarosa	97
TABLA 6-18	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO ₂ _Tb_10 mLPC_ sacarosa	97

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

PCs	Puntos cuánticos
PC	Punto de carbono
Cdots	Carbon dots (Puntos de carbono en Inglés)
TiO ₂	Dióxido de titanio
TiO ₂ _Gd_5 mLPC_cítrico	Fotocatalizador compuesto de 5 mL puntos de carbono de ácido cítrico y decorado con gadolinio.
TiO ₂ _Gd_10 mLPC_cítrico	Fotocatalizador compuesto de 10 mL puntos de carbono de ácido cítrico y decorado con gadolinio.
TiO ₂ _Tb_5 mLPC_cítrico	Fotocatalizador compuesto de 5 mL puntos de carbono de ácido cítrico y decorado con terbio.
TiO ₂ _Tb_10 mLPC_cítrico	Fotocatalizador compuesto de 10 mL puntos de carbono de ácido cítrico y decorado con terbio.
TiO ₂ _Gd_5 mL_PC_sacarosa	Fotocatalizador compuesto de 5 mL puntos de carbono de sacarosa y decorado con gadolinio.
TiO ₂ _Gd_10 mL_PC_sacarosa	Fotocatalizador compuesto de 10 mL puntos de carbono de sacarosa y decorado con gadolinio.
TiO ₂ _Tb_5 mL_PC_sacarosa	Fotocatalizador compuesto de 5 mL puntos de carbono de sacarosa y decorado con terbio.

TiO ₂ _Tb_10 mL_PC_sacarosa	Fotocatalizador compuesto de 10 mL puntos de carbono de sacarosa y decorado con terbio.
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
FTIR	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier
XRD	Difracción de Rayos X

RESUMEN

Este proyecto de investigación presenta una forma ecológica y eficiente para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) tomando como modelo al tolueno en fase gaseosa, mediante el uso de dióxido de titanio dopado con puntos de carbono (PC) o carbon dots (Cdots) como su nombre en inglés y lantánidos ($\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}$ y $\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}$), usados por primera vez bajo luz visible con una longitud de onda de 415 y 465 nm. Primero se realizó un análisis detallado de los diferentes métodos de síntesis de puntos de carbono (hidrotermal, microonda y microonda-diálisis), a partir de precursores como la sacarosa y ácido cítrico, con dos vías de deposición sobre el semiconductor (TiO_2) tales como; mezcla-adsorción e hidrotermal, finalmente se usó diferentes volúmenes de PC o Cdots (5 mL, 10 mL, 25 mL) , con el fin de encontrar la metodología más eficiente para la sintetización de un nuevo fotocatalizador que sea activo bajo luz visible y por lo tanto, tenga una mayor capacidad de degradación del tolueno para posibles aplicaciones a nivel industrial y urbano a futuro.

La caracterización de las muestras sintetizadas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), espectrometría de fotoluminiscencia y espectrofotometría UV-Vis. Determinando un tamaño de partícula de TiO_2 en el rango de 0-100 nm. Las nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Gd-5 mL-PC-cítrico}$ fueron de un tamaño aproximado de 33 nm y con un diámetro de partícula promedio de 10,67 nm.

Los experimentos fotocatalíticos fueron realizados en un reactor de acero inoxidable tipo Batch, utilizando irradiación (60 min) con LEDs ($\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ o $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$),

en el cual se burbujeó tolueno con una Co de 200 mg L⁻¹. Todas las muestras fueron activas bajo luz visible. Sin embargo, TiO₂_Gd_5 mL_PC_cítrico y TiO₂_Tb_5 mL_PC_cítrico tuvieron el mayor porcentaje de degradación de tolueno con un 65 y 63%. Por otro lado las muestras TiO₂_Gd_5 mL_PC_sacarosa y TiO₂_Tb_10 mL_PC_sacarosa tuvieron un 83% de remoción bajo una longitud de onda máxima de 415 nm.

ABSTRACT

This research project shows an ecological and efficient way for the degradation of volatile organic compounds VOC's using toluene in gas phase as a model of VOC's. Using titanium dioxide doped with carbon dots (Cdots) and lanthanides (TiO₂_Gd_Cdots and TiO₂_Tb_Cdots), under visible light with a wavelength of 415 and 465 nm. First was necessary find the best methodology for the new photocatalyst synthesis. It has done used different methods of synthesis of carbon points (hydrothermal, microwave and microwave-dialysis), from precursors like sucrose and citric acid, with two deposition pathways in the semiconductor (TiO₂) such as; mixed and hydrothermal adsorption, different volumes of PC (5 mL, 10 mL, 25 mL) which were finally used in order to find a new active photocatalyst under visible light for degradation of toluene and futures industrial environmental applications.

The characterization of the synthesized samples was performed by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Photoluminescence Spectrometry and UV Spectrophotometry -Vis. Resulting a particle size of TiO₂ in the range of 0-100 nm. The nanoparticles of TiO₂_Gd_5 mL_PC_citric had 33 nm approximately in size and with an average particle diameter of 10.67 nm.

The photocatalytic experiments were carried out in a Batch stainless steel reactor using irradiation (60 min) with LED ($\lambda_{\max} = 415$ nm or $\lambda_{\max} = 465$ nm), in which toluene was bubbled with a Co of 200 mg L⁻¹. All samples were active under visible light. However, TiO₂_Gd_5 mL_PC_citric and TiO₂_Tb_5 mL_PC_citric had the highest percentage of toluene degradation with 65 and 63% respectively. On the other hand, samples like TiO₂_Gd_5 mL_PC_sacarosa and TiO₂_Tb_10 mL_PC_sacarosa had 83% elimination of toluene, under a maximum wavelength of 415 nm.

PRESENTACIÓN

La presente investigación desarrolla una nueva tecnología para mejorar la capacidad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor mediante la incursión de puntos de carbono y lantánidos, con el fin de aumentar la capacidad de remoción del tolueno bajo luz visible. Está dividida en los siguientes capítulos que se explican a continuación:

En el capítulo 1: “Introducción”, se presenta los antecedentes a la temática que aborda este proyecto, los objetivos, el alcance, justificación y la hipótesis planteada en este estudio.

El capítulo 2: “Marco Teórico”, se desarrollan todos los conceptos, técnicas y conocimientos generales necesarios para la elaboración de esta investigación.

El capítulo 3: “Metodología”, contiene los diferentes métodos de síntesis y deposición de los puntos de carbono sobre la superficie del semiconductor, las pruebas necesarias para la caracterización de las muestras sintetizadas y el método para la medición de la actividad fotocatalítica de los nuevos fotocatalizadores bajo luz visible para la degradación del tolueno.

El capítulo 4: “Análisis y Discusión de Resultados”, presenta los resultados de la caracterización de las muestras sintetizadas a nivel óptico, morfológico y los resultados de los experimentos fotocatalíticos mediante el cálculo del porcentaje de degradación de tolueno bajo luz visible de cada compuesto y su análisis respectivo.

El capítulo 5: “Conclusiones y Recomendaciones”, se desarrolla las conclusiones y recomendaciones que se han obtenido en base a los objetivos planteados

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

A nivel mundial y en especial en Ecuador, la contaminación del aire se ha convertido en un problema a gran escala por el incremento del parque automotriz y la industria (Meza, 2017). Según los informes del índice de calidad de aire general en Ecuador en el año 2017 los valores indican que se tiene una calidad de aire moderada en un rango de 51 a 100 (Quality, 2017), sin embargo, este índice puede aumentar si no se toma medidas preventivas. La legislación ecuatoriana ha establecido el derecho a un ambiente sano, con aire y agua libre de contaminación ("Constitución de la República del Ecuador," 2008), siendo para la industria un gran reto encontrar alternativas eficaces y eficientes para reducir la concentración de contaminantes orgánicos en sus emisiones y descargas (Rafaela, 2010). Estudios demuestran que existe un incremento en las concentraciones de ozono, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles como benceno, xileno y tolueno, por el uso exagerado de combustibles fósiles, disolventes, diluyentes de pinturas, entre otros compuestos sintéticos y sus derivados (Mo, Zhang, Xu, Lamson, & Zhao, 2009).

El tolueno es un hidrocarburo aromático usado ampliamente para la elaboración de medicamentos, colorantes, perfumes, detergentes, antidetonante en combustibles y como solvente para pinturas, revestimientos, caucho, resinas, diluyente en lacas y en adhesivos (Ullah, Sun, Ang, Tadé, & Wang, 2013). Éste, junto a otras sustancias volátiles que contienen tolueno, se asocian con la afectación de áreas cerebrales involucradas en la audición, la memoria, el aprendizaje en los seres humanos y diversas alteraciones moleculares, bioquímicas y estructurales en el hipocampo de adolescentes y adultos (Zhvania, Japaridze, Chilachava, Gelazonia, & Pochkhidze, 2016). Los compuestos aromáticos pueden ser solubles en agua dependiendo de las condiciones físicas

en las que se encuentren y sobre todo con el aumento de la temperatura (MERCADO, 2011), por lo que se convierten en una amenaza para los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, pudiendo escapar también a la atmósfera por su volatilidad (Sidheswaran & Tavlarides, 2008).

Se han desarrollado diversas tecnologías para degradar compuestos orgánicos volátiles como combustión térmica regenerativa y no regenerativa, oxidación térmica catalítica recuperativa o regenerativa, adsorción, tratamiento biológico; los mismos que requieren un manejo exhaustivo de sus residuos por el uso exagerado de productos químicos de difícil eliminación y alto consumo de energía (Prudenciano, 2015).

Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea ha sido utilizada para la purificación de agua y aire por su eficacia en la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos (Mejía Franco & Garcés Giraldo, 2004). La fotocatalisis tiene una ventaja frente a los procesos fotoquímicos porque no es selectiva al degradar, es posible usarla incluso con contaminantes orgánicos complejos y su fuente de energía primaria es la radiación solar, por lo que se convierte en una tecnología sostenible y ecológica a largo plazo (Gaya & Abdullah, 2008).

Existen muchos tipos de semiconductores entre ellos se tiene; óxido de zinc (ZnO), óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS) y el dióxido de titanio (TiO_2), siendo el último, uno de los fotocatalizadores más usados en la actualidad por su capacidad para absorber la luz ultravioleta UV (Ângelo, Magalhães, Andrade, & Mendes, 2016). El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más usados en la actualidad por su bajo costo, sin embargo, tiene una alta limitación bajo luz solar, por lo que se ha convertido en un reto encontrar las combinaciones perfectas de dopaje metálico, no metálico e iónico, para mejorar su capacidad fotoactiva bajo luz visible (Grabowska, Reszczyńska, & Zaleska, 2012).

El enfoque del presente estudio genera una alternativa a futuro para la degradación de compuestos orgánicos volátiles persistentes en la atmósfera tomando como modelo de investigación al tolueno. Se aprovechará las propiedades estructurales, fotofísicas y ópticas de los puntos de carbono (H. Zhang et al., 2016). Además se dopará los compuestos con gadolinio o terbio,

para aprovechar las propiedades de los electrones que al filtrarse a las capas exteriores, dan lugar a niveles discretos de energía (Yan et al., 2011). Todo esto con el objetivo de mejorar las propiedades del dióxido de titanio como semiconductor bajo luz visible.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 GENERAL

Evaluar la fotodegradación del tolueno bajo luz UV y visible mediante el uso de puntos de carbono con gadolinio ($\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}$) o terbio ($\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}$) depositados sobre dióxido de titanio como fotocatalizadores para ser usados como alternativa en la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

1.2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar las nanopartículas de dióxido de titanio mediante el método de hidrólisis para ser usadas como base semiconductor.
- Buscar la forma idónea de síntesis de los puntos de carbono mediante diferentes precursores y varios métodos de síntesis (hidrotermal, microonda y microonda con diálisis), para el mejor aprovechamiento de sus propiedades ópticas.
- Examinar la vía de deposición más adecuada de los puntos de carbono de carbono enriquecidos con gadolinio o terbio sobre la superficie del dióxido de titanio (TiO_2) y el volumen necesario para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del mismo bajo luz visible.
- Caracterizar y describir las propiedades de luminiscencia, ópticas y morfológicas de las muestras sintetizadas, a través de la medición de UV-Vis y espectros de fotoluminiscencia, análisis de microscopio de transmisión por electrones (TEM), difracción de rayos-X (XRD) y espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Medir y evaluar la actividad fotocatalítica de todas las muestras sintetizadas en la degradación del tolueno, mediante el cálculo de la concentración final luego de 60 minutos de irradiación con la ayuda del cromatógrafo de gases, para obtener la eficiencia de la reacción fotocatalítica.

1.3 ALCANCE

El presente estudio desarrolló una metodología para la síntesis eficiente de puntos de carbono (PC), enriquecidos con lantánidos como terbio (Tb) o gadolinio (Gd) para ser depositados sobre nanopartículas de TiO_2 , con el objetivo de desarrollar un nuevo fotocatalizador capaz de degradar tolueno en fase gaseosa bajo radiación UV-vis y luz visible ($\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ o 465 nm). La síntesis de puntos de carbono se realizó a través de varios métodos como hidrotermal, mezcla-adsorción, microonda y microonda con la incorporación de una membrana dialítica. Se varió el volumen de los puntos de carbono en cada deposición sobre el semiconductor para determinar el volumen adecuado con el fin de encontrar el mejor mecanismo para mejorar la actividad fotocatalítica bajo luz visible de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2).

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-X, espectrometría de luminiscencia, análisis FTIR (Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier), UV-Vis espectros de reflectancia difusa y análisis mediante microscopio de transmisión óptica (TEM).

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable tipo Batch durante 30 minutos de adsorción y 60 minutos de irradiación. El tolueno fue usado como modelo de estudio de los compuestos orgánicos volátiles, por ser uno de los más usados en la industria de pinturas, como antidetonante en combustibles y disolvente en la mayoría de compuestos orgánicos, con graves efectos teratogénicos, carcinogénicos

1.4 JUSTIFICACIÓN

Este proyecto se realizó como una alternativa a futuro para la descontaminación de aire mediante el uso de reactores que incluyan este tipo de fotocatalizadores, que utilicen luz solar como fuente de energía, para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV's).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) permiten tratar los efluentes líquidos y gaseosos. Consiste en la formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes usados para la mineralización total de los compuestos orgánicos contaminantes y

la oxidación de los compuestos inorgánicos convirtiéndolos en dióxido de carbono e iones. Un proceso de oxidación eficiente es la fotocatalisis que consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador (Mejía Franco & Garcés Giraldo, 2004).

El proceso fotocatalítico está inspirado en la forma natural de descontaminación de la propia naturaleza. La misma que a través de materiales que actúan como fotocatalizadores, logran activarse al contacto con la luz solar, espectro visible o artificial, ejerciendo un papel de descontaminantes y autolimpiantes (F.G, 2015).

Los puntos de carbono son nanopartículas semiconductoras coloidales con escala nanométrica (Baker & Baker, 2010). Poseen una forma semejante a una esfera entre un diámetro de 1 a 4 nanómetros (Coto García, 2012; Marci et al.). Es precisamente por su dimensión, que poseen características específicas diferentes a los elementos convencionales; como nuevas propiedades optoelectrónicas, que actúan como optosensores químicos o para análisis a través de su gran luminiscencia (Qu, Wang, Lu, Liu, & Wang, 2012).

El presente estudio desarrolló una metodología para sintetizar puntos de carbono (PC) de una manera ecológica y sostenible, con el objetivo de aprovechar las propiedades ópticas y electrónicas únicas de los mismos, para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con gadolinio o terbio en la degradación del tolueno como compuesto modelo de los COV's (Du et al., 2017).

1.5 HIPÓTESIS

La fotodegradación del tolueno en fase gaseosa, bajo luz UV y visible, es posible por acoplamiento de puntos de carbono con gadolinio ($\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}$) o terbio ($\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}$) con dióxido de titanio como fotocatalizador.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) o volatile organic compounds (VOC's) son compuestos con una base de carbono y una alta tasa de volatilización (Mo et al., 2009). Se establece que a 20 °C tienen una presión de vapor de 0,01 kPa, es decir, se pueden evaporar a presión y temperatura ambiente, los vapores pueden ser destructores del ozono estratosférico y precursores del ozono troposférico (Mo et al., 2009).

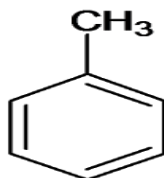
Dentro del grupo de los COV's se encuentran los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, benzonitrilo) y los hidrocarburos clorados, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes liberados en la quema de combustibles fósiles, disolventes, pinturas, pegamentos y demás productos de uso en oficinas y en el hogar (J. Zhao & Yang, 2003). Dentro de este grupo el benceno, tolueno y xileno (BTX) han sido caracterizados como hidrocarburos altamente tóxicos y carcinógenos (Ferrari-Lima et al., 2015).

2.1.1 TOLUENO

Es un hidrocarburo aromático con un peso molecular de 92.13 g.mol⁻¹ y su fórmula es C₇H₈, C₆H₅-CH₃ (OIT, 2012). Más denso que el agua e imposible de ser miscible en la misma, en fase gaseosa sus vapores son más densos que el aire. Muy usado en combustibles para automóviles y aviones; como disolvente de pinturas, barnices, hules, gomas, poliestireno, polialcohol vinílico, ceras, aceites y resinas, reemplazando al benceno (Sidheswaran & Tavlarides, 2008). Sirve como materia prima para productos como benceno, ácido benzoico, fenol, benzaldehído, explosivos (TNT), colorantes, productos farmacéuticos (por ejemplo, aspirina), adhesivos, detergentes, monómeros para fibras sintéticas, sacarinas, saborizantes

y perfumes (Ullah et al., 2013). En la FIGURA 2.1 se puede observar la estructura del compuesto modelo de los COV's, el tolueno.

FIGURA 2-1 ESTRUCTURA DEL TOLUENO



FUENTE: OIT (2012)

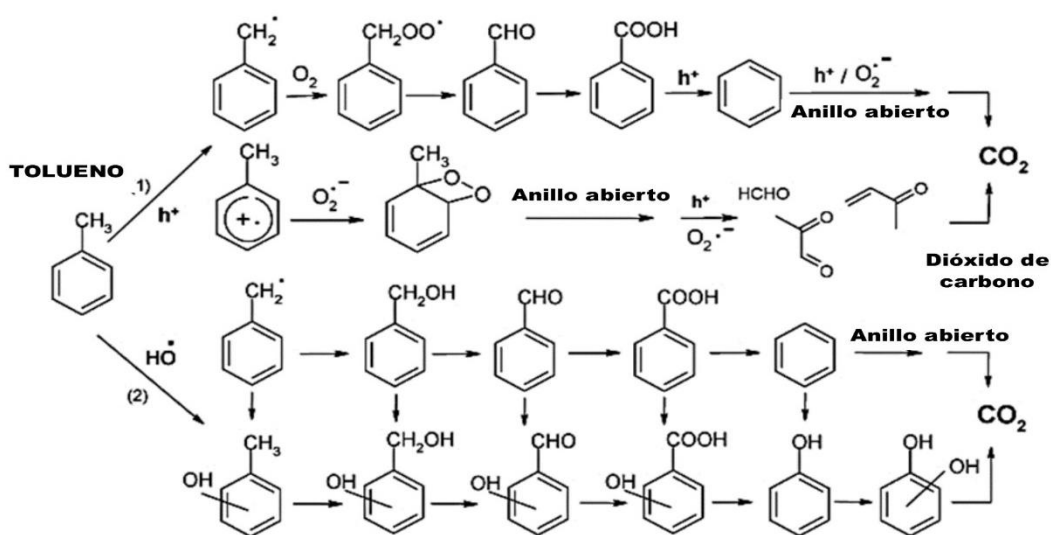
2.1.2 CADENA DE DEGRADACIÓN DEL TOLUENO

En la fotocatalisis heterogénea el proceso de degradación se realiza mediante la transferencia electromagnética de un electrón (e^-) y el hueco (h^+) que éste genera, formándose un par electrón-hueco desde la banda de valencia. La oxidación por los huecos (h^+) es producida por la estructura y propiedades electrónicas de los fotocatalizadores, mientras que la concentración de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) está relacionada con la humedad relativa (W. Zhao et al., 2012).

El tolueno como modelo de componente orgánico volátil tiene las siguientes posibles cadenas de degradación acorde a los superoxidantes que intervengan para las reacciones fotocatalíticas, como se observa en la FIGURA 2-2. Se forman tres compuestos intermedios de la reacción como benzaldehído, ácido benzoico y benceno. Así el radical bencilo reacciona con el oxígeno (O_2) para formar el radical peróxido de benzoílo, los cuales se descomponen en la superficie dando lugar al benzaldehído y radicales hidroxilo. El catión radical aromático puede reaccionar con el oxígeno (O_2) y forma un puente intermedio, siendo éste una estructura inestable donde fácilmente el anillo aromático es abierto, conduciendo a la liberación de varios carbonilos alifáticos (W. Zhao et al., 2012). Sólo existen propuestas de la ruta de ruptura del anillo. Sin embargo, la mineralización rápida de tolueno se asume por las evidencias encontradas en la formación de carbonilos. Es necesario profundizar en las investigaciones para confirmar el camino de la degradación del tolueno, sin embargo, estudios realizados comprueban que, finalmente el benzaldehído es oxidado a ácido benzoico, que a su vez se descompone sobre la

superficie de TiO_2 dando lugar al benceno y CO_2 , los que son oxidados por los huecos (h^+), oxígeno y radicales hidroxilo para la formación de dióxido de carbono (CO_2). En la FIGURA 2-2 se indica las posibles rutas que tiene el tolueno en su proceso de degradación acorde a los superoxidantes que intervienen en las reacciones fotocatalíticas.

FIGURA 2-2. POSIBLES RUTAS DE DEGRADACIÓN DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA.



FUENTE: Sleiman, Conchon, Ferronato, and Chovelon (2009)

2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

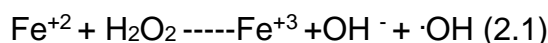
Los procesos de oxidación avanzada son aquellos en los que existe la formación de radicales súper oxidantes como los hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con un potencial de oxidación mayor en comparación con otros agentes oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno, su propósito consiste en eliminar compuestos solubles no degradables biológicamente presentes en su mayoría en aguas de tipo residual (Grabowska et al., 2012).

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que tiene la capacidad de mineralizar cualquier compuesto orgánico mediante el uso de un sustrato orgánico o un óxido semiconductor que actúa como fotocatalizador y como fuente de energía un fotón proveniente de luz UV o visible (Gaya & Abdullah, 2008). Comercialmente

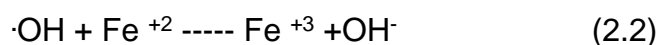
este proceso se lo conoce como oxidación avanzada, existen diversas formas que se pueden llevar a cabo, en general, el factor de definición es la producción y el uso del radical hidroxilo (Gaya & Abdullah, 2008). De esta manera la fotocatalisis puede ser de tipo homogénea y heterogénea como se explica a continuación.

2.2.1 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

La fotocatalisis homogénea es un proceso de oxidación avanzada que tiene la capacidad de generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) al combinarse con un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) junto a un catalizador (Fe(II)), con el objetivo de oxidar compuestos orgánicos sin selectividad y con una alta velocidad de reacción, obteniéndose así, una completa mineralización de los contaminantes. Este proceso se lo conoce como reacción Fentón, como se observa en la siguiente ecuación, se genera de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), al añadir (H_2O_2) a sales de hierro metálicas (Fe^{+2}) en disolución (Gina M. Hincapié-Mejía, 2011)



En el proceso Fentón, Fe^{+2} cambia de estado a Fe^{+3} por acción del radical hidroxilo y conjuntamente oxida la materia orgánica presente (RH), como se observa en la ecuación (2.2) junto a los productos de la reacción (Teheran, 2013)



2.2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea potencializa los procesos de oxidación avanzada que se generan en la superficie del semiconductor, usando radicales superoxidantes, mediante la disociación del agua o del oxígeno molecular (O_2) de la atmósfera (Ohtani, 2010). Los semiconductores no son conductores a temperatura ambiente, por este motivo, se necesita de energía lumínica para excitar al electrón desde la banda de valencia, hacia la banda de conducción y producir un par electrón-hueco que permita que se realicen las reacciones de reducción y oxidación (Grabowska et al., 2012). En fotocatalisis se usa un haz de luz o un fotón para promover el movimiento de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción

(Ochiai & Fujishima, 2012). Con esta energía se realiza el proceso de separación de carga foto-inducida en el semiconductor como es el caso del dióxido de titanio (TiO_2), donde por la absorción del fotón de luz UV el electrón (e^-) puede saltar la banda prohibida y dirigirse a la banda de conducción, modificando y acelerando la tasa de la reacción sin involucrarse en la misma (Ohtani, 2010).

En la FIGURA 2-3 se puede observar el mecanismo de fotocatalisis sobre la superficie del semiconductor, tomando como ejemplo al dióxido de titanio. El mismo que ha sido uno de los más estudiados por ser un compuesto estable químicamente, abundante y barato, sin embargo, posee un espectro de absorción selectivo, sólo para luz ultravioleta, por lo cual, la búsqueda del mejoramiento de su capacidad fotocatalítica es uno de los retos para la ciencia en la actualidad (D. Zhao, Yu, Long, & Cao, 2014)

Las reacciones que se originan en el proceso son las siguientes.

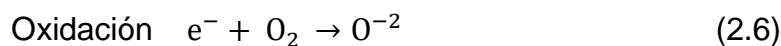
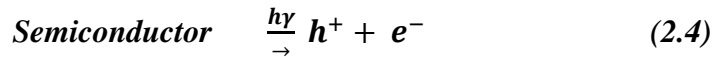
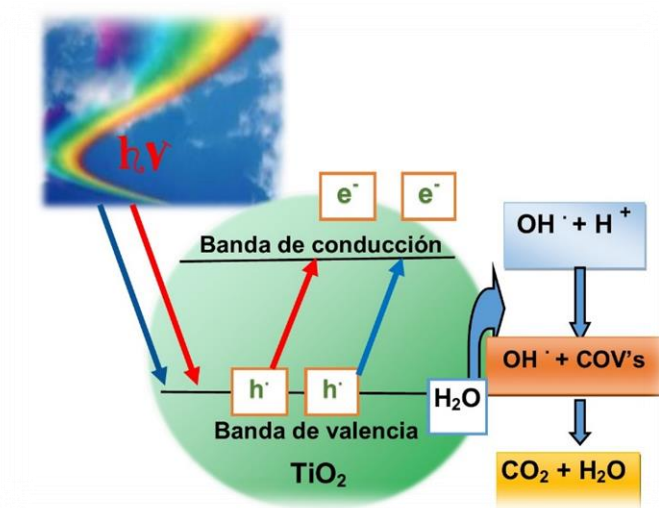


FIGURA 2-3. PROCESO DE FOTOCATÁLISIS DEL DIÓXIDO DE TITANIO



FUENTE: Sleiman et al. (2009)

2.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

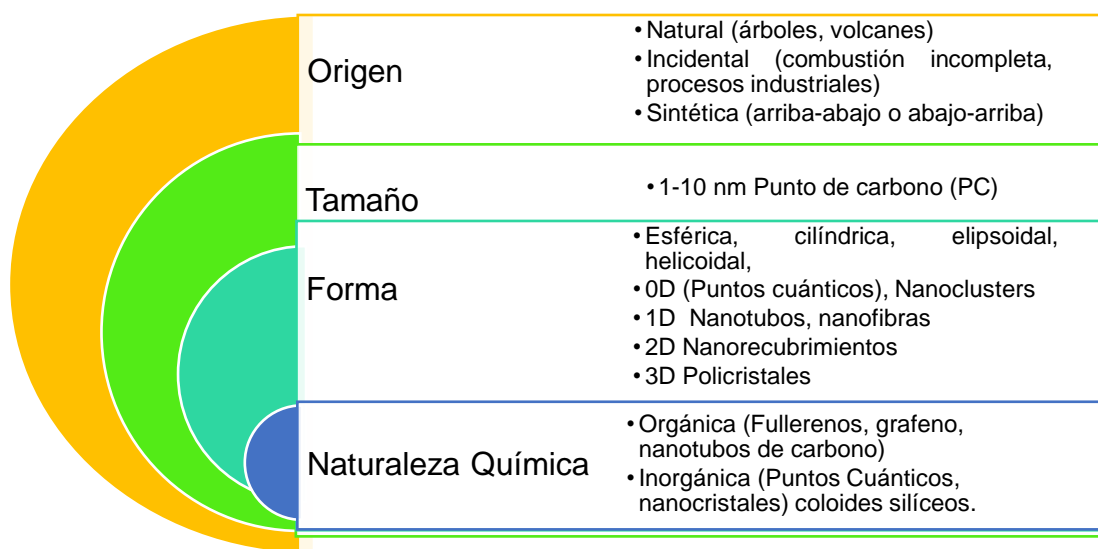
Para que la fotocatalisis sea un proceso eficiente los semiconductores deben ser sensibles a la acción energética de un fotón de luz UV o de luz visible, para tener la capacidad de producir un par electrón-hueco. Además de las siguientes características:

- Alta superficie o área específica debido a que las reacciones fotocatalíticas en su mayoría se producen en la superficie del semiconductor, en base a la fotocatalisis heterogénea (Cybula et al., 2014).
- El catalizador no debe ser parte de la reacción, sólo la cataliza o acelera. Por ejemplo, en el caso del dióxido de titanio, se conserva como tal, al final de la reacción (Ohtani, 2010).
- Una distribución de tamaño de partícula uniforme (Ângelo et al., 2016).
- Una forma esférica es esencial para no tener porosidad interna (Ângelo et al., 2016) .
- Ser foto-estable es decir tener la menor recombinación de par electrón-hueco (Boyjoo, Sun, Liu, Pareek, & Wang, 2017)

Es importante tener en cuenta que las nanopartículas actúan bajo la teoría de probabilidades, por lo tanto, su comportamiento se encuentra dentro de la mecánica cuántica y se hace indispensable la experimentación con cada uno de ellas, para poder conocer su nivel de fotoactividad (Cayuela, Soriano, & Valcárcel, 2015).

2.4 CLASIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

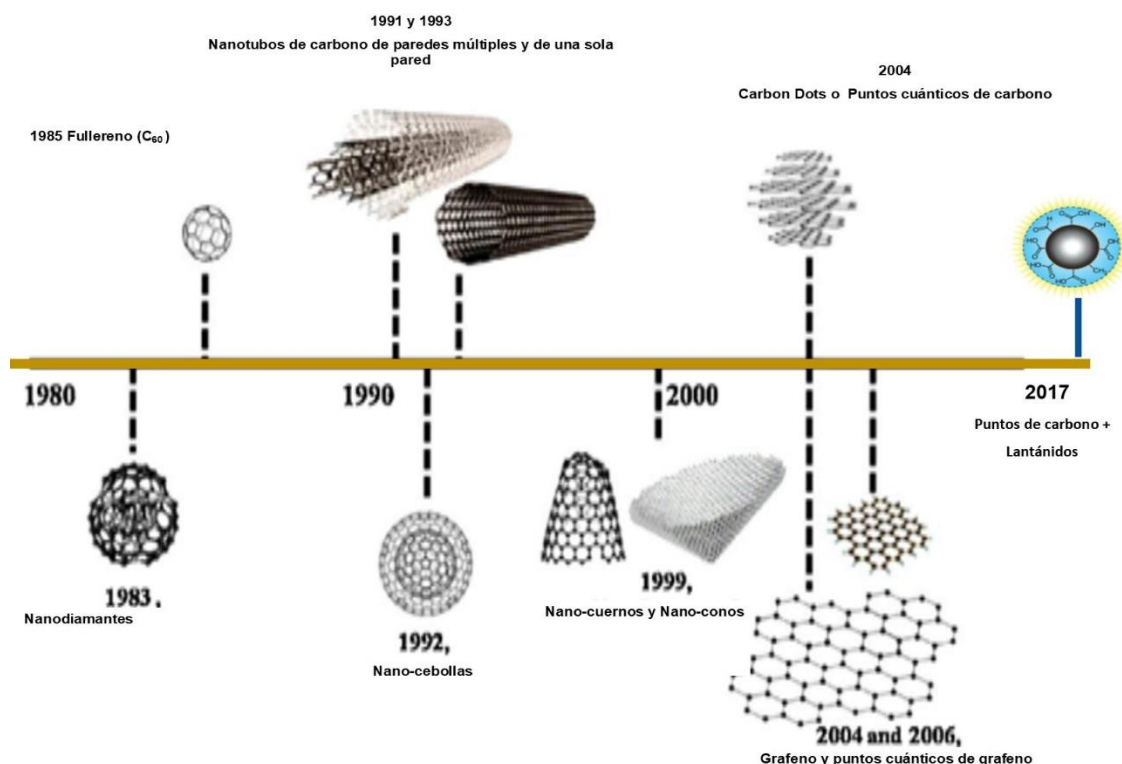
Las nanopartículas se clasifican dependiendo de su origen, tamaño, forma y naturaleza química (Zanella, 2012). Las nanopartículas pueden ser divididas de acuerdo a su tamaño y a la forma en la que han sido sintetizadas en el transcurso de las últimas décadas. Para una mejor explicación de este proceso se ha diseñado la siguiente Figura 2-4.

FIGURA 2-4. CLASIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

FUENTE: Zanella (2012)

De acuerdo al año de descubrimiento las nanopartículas han tomado diferentes nombres, tomando en cuenta su forma y el precursor del cual han sido sintetizadas. En la FIGURA 2.5 se observa la evolución de las nanopartículas de carbono desde los primeras nanodiamantes en el año 1980 hasta los puntos de carbono con lantánidos en el año 2017 (Namdari, Negahdari, & Eatemadi, 2017).

FIGURA 2-5. ESTRUCTURAS DE LAS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EN ORDEN DE DESCUBRIMIENTO



FUENTE: Namdari et al. (2017)

2.5 PROPIEDADES Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO₂

El dióxido de titanio ha sido uno de los semiconductores más usados en los últimos años por sus características de fotoestabilidad, alta estabilidad térmica, ser estable químicamente, baja toxicidad, material económico y poseer una banda prohibida aproximada de 3.2 electrón-voltios (eV) (Martins et al., 2016).

Si un semiconductor posee una banda prohibida muy amplia, puede convertirse en un problema de eficiencia dentro de los procesos fotocatalíticos, sin embargo, se debe recordar que paralelamente surge el proceso de recombinación del par electrón-hueco, por lo que una banda prohibida amplia, en la medida exacta, se convierte en una ventaja (D. Zhao et al., 2014).

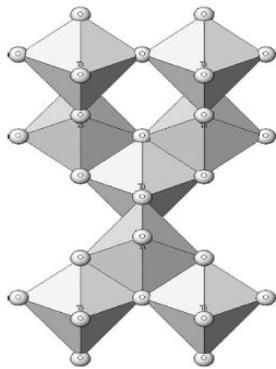
El dióxido de titanio se presenta en 3 formas cristalinas (Linsebigler, Lu, & Yates, 1995) :

- Anatasa, rutilo, brookita, pertenecen al sistema cúbico, centrado en caras o aristas. Con una diferencia de densidad entre ellas, ver FIGURA 2.6 (A).

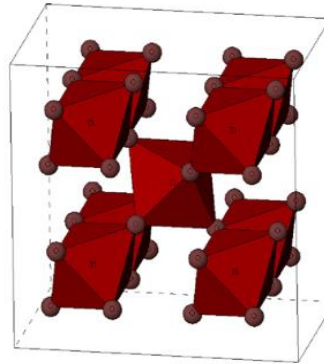
- El rutilo es estable a temperatura ambiente pero tiene tendencia a la coagulación y se vuelve más denso, ver FIGURA 2.6 (B).
- La brookita es inestable a temperatura ambiente sin embargo, es menos densa ver FIGURA 2.6 (C).
- La anatasa es menos densa con varios defectos superficiales por lo que podría considerarse la mejor opción.

FIGURA 2-6. FORMAS CRISTALINAS DEL TiO₂

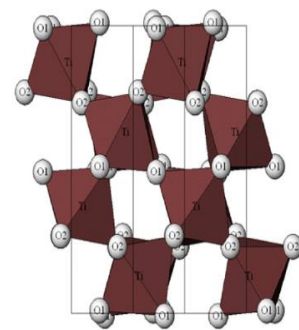
(A) ANATASA,



(B) RUTILO,



(C) BROOKITA



FUENTE: Gaya and Abdullah (2008)

Las nanopartículas se incluyen en un diámetro de 1-100 nm, siendo de manera especial las más eficientes aquellas que se encuentra alrededor de los 9 nm, es decir, nanopartículas capaces de tener una amplia superficie específica donde se dará lugar a todas las reacciones (Pelaez et al., 2012).

Dentro de las limitaciones del dióxido de titanio destaca su falta de actividad fotocatalítica bajo luz visible, dentro del rango comprendido entre 400 nm y 750 nm, que corresponde al espectro visible por el ojo humano o luz solar, por lo que, se convierte en un reto para la ciencia encontrar la forma de potenciar la capacidad del semiconductor, para actuar bajo luz visible y así degradar los contaminantes atmosféricos de una manera más eficiente (Hutton et al., 2016).

2.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS

Los métodos de síntesis de nanopartículas se han dividido en dos grupos, con técnicas conocidas como arriba hacia abajo y abajo hacia arriba, indicando como fue su metodología de síntesis.

2.6.1 ARRIBA HACIA ABAJO

La sintetización de partículas se basa en métodos físicos que se describen a continuación (Yan et al., 2011).

- **La evaporación térmica:** elevación de la temperatura para obtener el material a depositar.
- **Formación de clúster gaseoso:** con el uso de un láser de alta potencia.
- **Inclusión de iones:** donde los iones son implantados para cambiar las propiedades físicas y químicas del mismo, el depósito químico en fase vapor y la molienda o activación mecano-química.

2.6.2 ABAJO HACIA ARRIBA

La sintetización de nanopartículas mediante esta tecnología de abajo hacia arriba se basa en métodos químicos como los siguientes (Tuerhong, Xu, & Yin, 2017):

- **Método coloidal:** las partículas individuales atómicas se mueven con movimiento browniano.
- **Reducción fotoquímica y radiolítica:** modificaciones químicas por medio de altas energías para la generación de radicales oxidantes.
- **Irradiación con microondas:** se usa para crear un campo eléctrico de alta frecuencia para calentar cualquier material con cargas eléctricas como moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.
- **Dendrimeros:** permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos en forma de grandes ramificaciones que pueden ser fácilmente modificadas con diferentes grupos funcionales como los carboxilos, hidróxidos, los dendrimeros también son utilizados para la síntesis de nanopartículas bimetálicas (Zanella, 2012).
- **Solvotermal:** se realiza cuando el precursor metálico está disuelto en un líquido, dentro de un recipiente cerrado y es calentado hasta sobrepasar su

punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica, los líquidos habituales pueden ser disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina (Yan et al., 2011).

- **Síntesis hidrotermal:** en medio acuoso las reacciones heterogéneas se dan a una temperatura superior a los 100 °C y 1 bar, donde los reactivos no se disuelven en agua y su disolución se da por el propio disolvente u otros mineralizadores (J.-Y. Li et al., 2017).
- **Método sol-gel:** Es el proceso químico que se da en fase húmeda para la fabricación de un óxido metálico, se parte de una solución que tiene como precursor una red de polímeros, pueden usarse alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, con reacciones de hidrólisis y poli condensación (Cayuela et al., 2015)
- **Métodos de deposición (Adsorción):** usados en la deposición sobre óxidos, mediante adsorción iónica, el depósito por precipitación, de coloides y depósito fotoquímico (Zanella, 2012).

2.7 PUNTOS CUÁNTICOS

2.7.1 GENERALIDADES

Los físicos Alexey Ekimov y Louis E. Brus fueron quienes de manera independiente en 1980, descubrieron en forma de nanocristales y coloidal, respectivamente, los semiconductores denominados Puntos Cuánticos (N. Zhang et al., 2017). En la última década ha devenido un gran interés por los PCs, gracias a su capacidad de emitir un color específico acorde a su tamaño y sus posibles usos en el campo de la biomedicina, tratamientos descontaminantes de aire y sobre todo, por su alta eficiencia como convertidores de luz para fotocátalisis (Qu et al., 2012).

2.7.2 DEFINICIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS (PCs)

Los puntos cuánticos son nanopartículas semiconductoras con la capacidad de fluorescencia al recibir la excitación de un fotón (Hou, Yang, Wang, Jiao, & Zhu, 2013). Se les ha llamado puntos cuánticos, por ser partículas muy pequeñas en un

rango de 1-10 nm, motivo por el cual la materia se encuentra concentrada en un solo punto, es decir, son cero dimensionales (Y. Li et al., 2013).

2.7.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS

Dentro de las características más importantes de los puntos cuánticos se encuentran las siguientes (Martins et al., 2016):

- Pueden actuar como semiconductores que transmiten electricidad a través de electrones (e^-) y los huecos que dejan (h^+).
- Tienen definidos los niveles de energía acorde con la energía cuántica, lo que permite explicar el confinamiento cuántico.
- Por su tamaño poseen propiedades ópticas y electrónicas específicas que las partículas de mayor tamaño como la capacidad de emitir luz de frecuencias específicas si se ven sometidos a una corriente de electricidad o la luz.
- Poseen propiedades importantes para la industria electrónica moderna y sus aplicaciones.

2.7.4 CLASIFICACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS

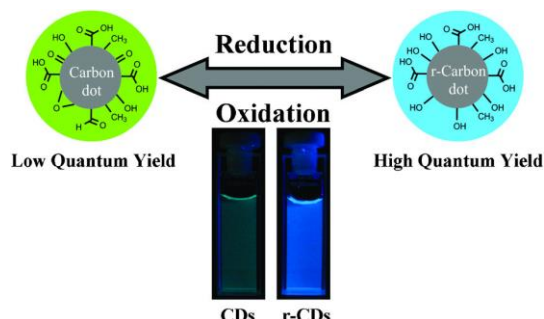
La clasificación de los puntos cuánticos no está claramente definida, sin embargo, existen características importantes que permiten organizarlos; por su tamaño, lo que determinará su capacidad de fluorescencia, generalmente entre 1 y 10 nm y su precursor, el mismo que definirá su composición metálica (CdTe) o no metálica como los puntos de carbono (H. Zhang et al., 2016).

2.8 PUNTOS DE CARBONO (PC)

Los puntos de carbono se definen por ser pequeñas nanopartículas sintetizadas a partir de carbono (Hutton et al., 2016). Tienen una alta conductividad y estabilidad química, son amigables con el ambiente, no tóxicos y de bajo costo (Saud et al., 2015). Sus propiedades ópticas son únicas y poseen una fuerte capacidad de fotoluminiscencia (Qu et al., 2012). Su síntesis es fácil si se compara con la síntesis de algún otro tipo de puntos cuánticos de carácter metálico (Hou et al., 2013). En

la FIGURA 2.7 se presenta un ejemplo de síntesis de puntos de carbono para el mejoramiento de la capacidad fotocatalítica de los mismos.

FIGURA 2-7. EJEMPLO DE SÍNTESIS DE PUNTOS DE CARBONO Y SU MEJORAMIENTO DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA

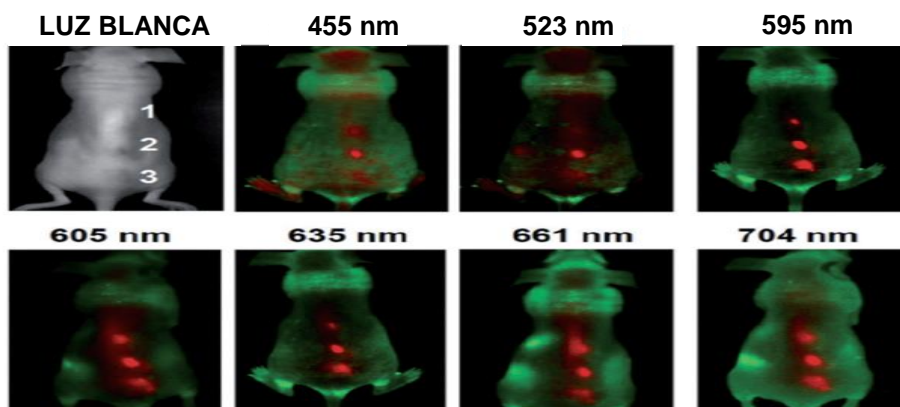


FUENTE: Martindale et al. (2017)

2.8.1 USOS DE LOS PUNTOS DE CARBONO

Los puntos de carbono han sido de gran interés en el campo biomédico, para la cura contra el cáncer, en la FIGURA 2-8, se usa la capacidad de fluorescencia de los PC para iluminar las zonas de interés, con posibles infecciones en el cuerpo de un ratón, además son usados en celdas solares y como sensores ópticos (Tian et al., 2015). Tienen especiales propiedades de solubilidad y bio-compatibilidad en agua, además de su funcionalización y bio-conjugación para tratamientos biológicos (Qu et al., 2012). En el campo de la fotocatalisis pueden ser usados como catalizadores o deposición sobre otro semiconductor para el mejoramiento fotocatalítico con fines de remediación ambiental (Dolai, Bhunia, & Jelinek, 2017).

FIGURA 2-8. IMÁGENES DE FLUORESCENCIA



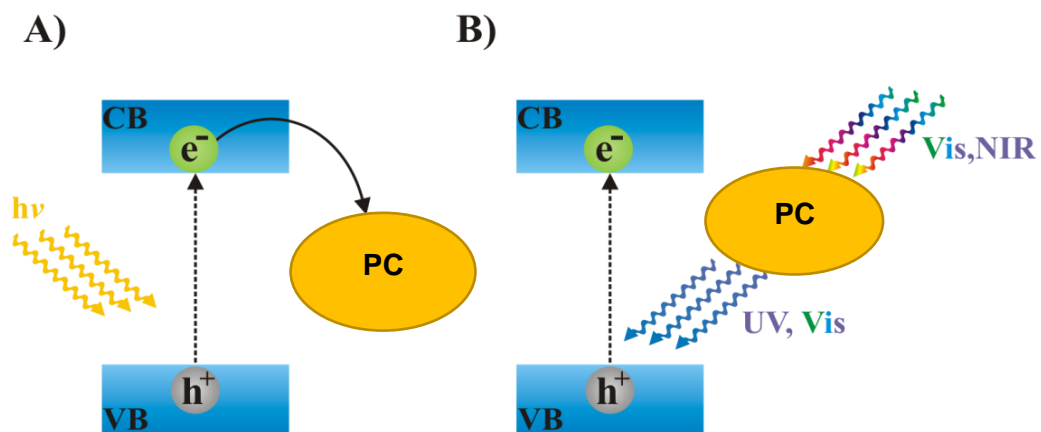
FUENTE: Gnanasekaran, Hemamalini, and Ravichandran (2015)

2.8.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PUNTOS DE CARBONO (PC)

Entre las propiedades más importantes de los puntos de carbono se encuentran:

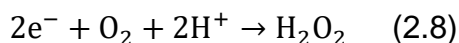
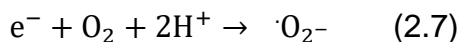
- Actuar como un depósito para atrapar electrones emitidos a partir de partículas semiconductoras reduciendo la recombinación (Muñoz-Batista, Kubacka, Fontelles-Carceller, Tudela, & Fernández-García, 2016).
- Poseer la capacidad de conversión de la energía, por lo que, al absorber una luz de longitud de onda más larga entre 500 a 1000 nm son capaces de emitir luz de longitud de onda más corta (luz ultravioleta o visible de 325 a 475 nm) generándose una conversión ascendente y que a su vez puede excitar partículas semiconductoras para formar otro par electrón-hueco (Sun & Lei, 2017). Los fotocatalizadores comunes tienen reacciones cortas y la respuesta óptica es estrecha, por ende tendrán una baja eficiencia cuántica, lo que limita el desarrollo de la tecnología fotocatalítica (J.-Y. Li et al., 2017). La combinación del semiconductor de banda ancha, con una banda prohibida de banda estrecha como los PC, es una manera eficiente para ajustar la respuesta del semiconductor a la luz visible y mejorar sus propiedades fotocatalíticas como se puede observar en la FIGURA 2-9.

FIGURA 2-9. MECANISMOS DE EXCITACIÓN FOTOCATALÍTICA PC-SEMICONDUCTOR (A) DEPÓSITO DE e^- (B) AGENTE DE CONVERSIÓN ASCENDENTE.



FUENTE: Malankoska, Bajorowicz, Kobyłański, Gołabiewska, and Zaleska-Medynska (2017)

Los puntos de carbono poseen una banda prohibida menor a los 3.2 eV que posee el semiconductor (TiO_2), donde, los electrones que son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, generan otro par electrón hueco tal como el semiconductor y con el uso de menos energía para el proceso, facilitando la absorción de energía o luz visible, la transferencia de electrones fotogenerados a la banda de conducción del TiO_2 de banda prohibida ancha es porque la banda de conducción de los puntos cuánticos es más negativa (Gołabiewska et al., 2016). El O_2 cerca del fotocatalizador de la interfase podría reducirse para producir $\cdot\text{O}_2^-$ y H_2O_2 por los fotoelectrones, estas reacciones se resumen en las siguientes Ecuaciones 2.4 y 2.5 (Malankoska et al., 2017).



2.9 SÍNTESIS DE PUNTOS DE CARBONO

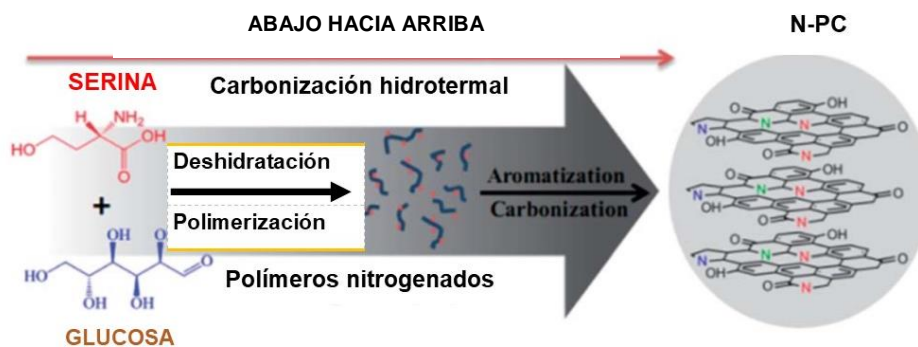
Existen algunos de métodos para la síntesis de PC como; hidrólisis, sol-gel, proceso sono-químico, sono-electroquímico, precipitación química, reflujo, pirólisis, hidrotermal, sin embargo, estos procedimientos necesitan un mayor tiempo de reacción y en algunos casos es necesario el uso de metales pesados como es el caso de los puntos cuánticos de seleniuro de cadmio que han reportado un nivel alto de toxicidad (Bajorowicz, Nadolna, Lisowski, Klimczuk, & Zaleska-Medynska, 2017). Por lo tanto, en esta investigación se ha elegido como métodos de síntesis, aquellos en los que se pueda obtener puntos de carbono a partir de precursores con una base de carbono como son la sacarosa y el ácido cítrico, tales como, el hidrotermal, solvotermal, vía microonda y vía microonda con diálisis incluida.

2.9.1 MÉTODO HIDROTHERMAL

El método hidrotermal se realiza bajo los 200 °C y una presión mayor a 10 MPa. con presión estable y controlada, para lo cual se utiliza generalmente un autoclave. Con este riguroso proceso es posible controlar propiedades físicas de los puntos de carbono, como el área superficial, tamaño, forma de los nanocristales,

distribución uniforme y dispersión (Wang, Ni, & Xu, 2015). En la FIGURA 2-10 se ha representado una síntesis hidrotérmal de PC a partir de glucosa y serina, donde se observa las etapas de la síntesis hasta llegar a la carbonización.

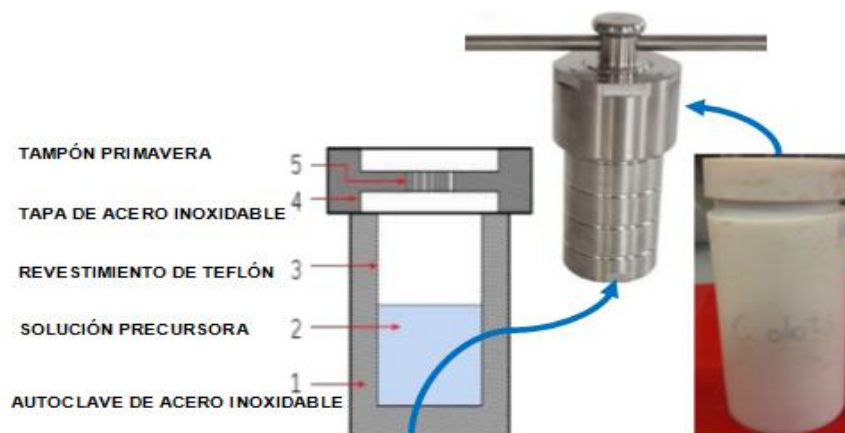
FIGURA 2-10. SÍNTESIS HIDROTÉRMAL DE N-PC MEDIANTE LA CARBONIZACIÓN DE GLUCOSA Y SERINA.



FUENTE: Du et al. (2014)

En la FIGURA 2-11 se puede observar los elementos necesarios para configurar el método hidrotérmal, un autoclave de acero inoxidable, solución precursora, revestimiento de teflón.

FIGURA 2-11. CONFIGURACIÓN DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA



ELABORADO POR: Jessica Narváez Mejía

2.9.2 MÉTODO SOLVOTERMAL

Es similar al método hidrotérmal, con la diferencia de que en este caso el solvente es no acuoso, cuyo punto de ebullición es mayor al del agua, los parámetros de temperatura y presión son mayores a los establecidos en el método hidrotérmal. Por lo general, se obtienen nanopartículas menos esféricas y es usado para la síntesis de nanocables o nanoláminas (Yan et al., 2011).

2.9.3 MÉTODO HORNO MICROONDAS

Este método usa un horno microonda casero donde la radiación electromagnética calienta la solución que contiene los compuestos orgánicos los cuales absorben la energía que producen las microondas en un proceso de calentamiento dieléctrico, por las ondas electromagnéticas que agitan las moléculas produciendo un incremento en la temperatura, logrando así la carbonización (Gong et al., 2014). Es un método rápido, fácil y económico para la síntesis de PC. Se puede usar como precursores de carbono, al ácido cítrico o sacarosa, y como estabilizador de la reacción el dietilenglicol (DEG) (Thirugnanasambandham, Sivakumar, & Maran, 2015).

2.9.4 MICROONDAS Y DIÁLISIS

Este método permite combinar el método microondas con una membrana dialítica porosa de diámetro nanométrico, con el objetivo de dividir los puntos de carbono de acuerdo a su tamaño y así mejorar la capacidad fotoactiva de los mismos (Binjie Zheng & Zhang, 2016). Investigaciones realizadas comprueban que entre más grande sea el punto cuántico de carbono, producirá longitudes de onda más largas y frecuencias más cortas, mientras que los PC más pequeños producen longitudes de onda más pequeñas y frecuencias más largas, por lo tanto, los PC de mayor tamaño proyectan luz roja y violeta y los PC pequeños o tamaño intermedio (4 nm) pueden producir longitudes de onda de todos los colores presentes en el espectro de luz visible (Tian et al., 2015). Aquí la importancia del método, como se observa en la FIGURA 2-13 luego de la utilización del método asistido por microonda, se observa la filtración de la solución, a través de la membrana dialítica. Para la diálisis se utiliza una membrana porosa para separar los materiales suspendidos o

disueltos en la solución en base a su tamaño (Gong et al., 2014). Las nanopartículas más pequeñas pasan a través de la barrera de la membrana y las más grandes son retenidas dentro de la membrana dialítica. La macrofiltración se define como la filtración de partículas de 5 μm a 1 mm.

FIGURA 2-12. MECANISMO DE SÍNTESIS CON MICROONDA Y DIÁLISIS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

2.10 TIERRAS RARAS O LANTÁNIDOS

Existen debates acerca del origen y formación de las tierras raras o lantánidos, sin embargo, la teoría más aceptada, es que se hayan originado en perfiles desarrollados tanto en rocas graníticas como volcánicas, gracias a la presencia de un pH alto durante la meteorización produciendo rupturas de los minerales que las contenían y que luego fueron adsorbidas por minerales secundarios (Gras, Papaiconomou, Chainet, Tedjar, & Billard, 2017)

Conocidas también como lantánidos, son un grupo de elementos dentro de la tabla periódica, en el período 6, que se encuentran en forma de óxidos junto a los actínidos formando los elementos de transición interna (Yan et al., 2011)

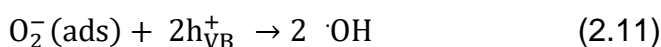
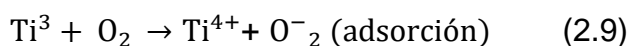
Los lantánidos son 15 y poseen las siguiente nomenclatura (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y), que se caracterizan por tener orbitales incompletos (4f) y spines vacíos (5d), por lo que son usados como

catalizadores (Sood et al., 2015). Los orbitales son capaces de formar complejos y así acumular concentrados en el área superficial del dióxido de titanio (TiO₂), existiendo además, un aumento de las vacantes o ausencia de O₂ que actuarán como sitios de adsorción y para la donación de electrones (Arellano, 2017).

2.11 ACOPLAMIENTO DE PC Y LÁNTÁNIDOS SOBRE SEMICONDUCTOR

Los puntos de carbono han sido utilizados para la decoración de nanopartículas en el mejoramiento del rendimiento fotocatalítico bajo irradiación de luz visible gracias a la capacidad de transferencia de carga que ocurre en la interfase aire-fotocatalizadores (Hutton et al., 2016). El desarrollo de nuevos ligandos para la síntesis de puntos de carbono, es cada vez más importante debido a que juegan un papel crucial en la determinación de la estabilidad fisicoquímica, biocompatibilidad y fotoactividad de los conjugados para aplicaciones ambientales (Malankoska et al., 2017). Los estabilizadores para el acoplamiento de puntos de PC más usados son el ácido tioglicólico (TGA), ácido mercaptopropiónico (Gholinejad et al.), quitosano, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) y ácido tioláctico (TLG) (Bajorowicz et al., 2017).

Las tierras raras se ubican en la superficie del TiO₂ como óxidos metálicos obteniendo una forma Ln₂O₃. Dentro de las reacciones heterogéneas en la superficie del semiconductor se destaca la ausencia de oxígeno y de especies como Ti³⁺, útil para reducir la recombinación del par-electrón, porque pueden actuar como trampas de h⁺, todo esto proceso se pueden observar de mejor manera en las siguientes reacciones, ecuaciones 2.9, 2.10, 2.11.

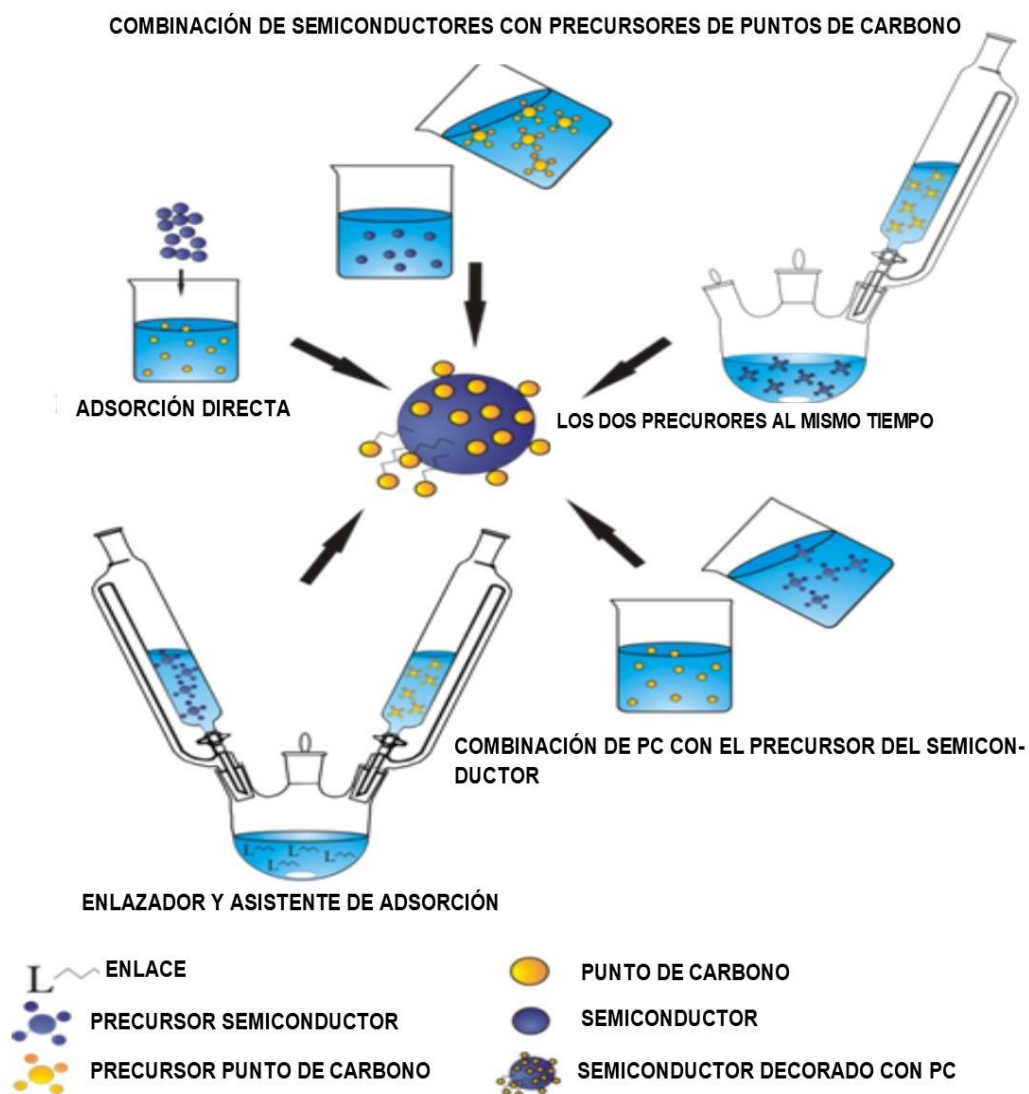


Existen varios métodos para conjugar puntos cuánticos a la superficie del semiconductor.

- a) Adsorción directa
- b) Método asistido por enlazador

- c) Combinación de semiconductores y PC usando el método in-situ - los dos directamente de los precursores.
- d) Mezcla de semiconductores con precursores de PC así como la combinación de puntos cuánticos previamente preparados con precursores de semiconductores.

FIGURA 2-13. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO DE NANOPARTÍCULAS DE SEMICONDUCTOR Y PUNTOS CUÁNTICOS.



FUENTE: Malankoska et al. (2017)

2.11.1 MÉTODO DE ADSORCIÓN DIRECTA

Este método utiliza los puntos de carbono y semiconductores preparados previamente por separado, para la síntesis del nuevo fotocatalizador y se los

conecta a través de adsorción, en este proceso entre el adsorbente y el adsorbato se producen las interacciones de Van der Waals (fuerzas dispersivas o interacciones dipolo) donde las combinaciones de PC con nanopartículas semiconductoras se obtienen mezclando los dos componentes a temperatura ambiente y luego son secados (Zhdanov, 2017)

2.11.2 MÉTODO DE ADSORCIÓN ASISTIDO POR ENLAZADOR

En este método las moléculas se enlazan a nivel bifuncional, así permiten que los puntos cuánticos se unan a las superficies semiconductoras y por lo tanto se obtienen diferentes enlaces estables. Es decir, se necesita de una molécula enlazadora para la preparación de los fotocatalizadores, algunos de ellas son; ácido tioglicólico (TGA), ácido 3-mercaptopropiónico (Gholinejad et al.), ácido tioláctico (TA), quitosano entre otros, con la capacidad de servir de enlazador bifuncional (Bajorowicz et al., 2017).

El procedimiento para realizar este enlazamiento es: agitación, calentamiento, sol-gel, inmersión o rutas de deposición-precipitación. Este método se pudo tener un máximo control sobre el tamaño, distribución y funcionalización superficial de los PC adsorbidos sobre el semiconductor, para mejorar la eficiencia fotocatalítica del compuesto decorado (Malankoska et al., 2017).

2.11.3 MÉTODO DE COMBINACIÓN Y SÍNTESIS IN-SITU

En este método el nuevo fotocatalizador es sintetizado al mismo tiempo a partir de los precursores tanto de puntos de carbono y como del semiconductor en una misma solución y al mismo tiempo usando métodos como el hidrotérmico, solvotérmico, baño de aceite, ultrasónico o térmico, como resultado se obtiene esferas, tubos, fibras (Saud et al., 2015).

2.11.4 MÉTODO DE COMBINACIÓN CON SÍNTESIS PREVIA

En este método de deposición el semiconductor ha sido previamente sintetizado y se procederá a combinar con los precursores de los puntos de carbono mediante el método hidrotermal, solvotermal, intercambio de iones o mezclado, luego se deberá lavar, centrifugar y secar (Yan et al., 2011).

2.12 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.12.1 MORFOLOGÍA

Para conocer la morfología de las muestras sintetizadas se usa dos métodos de observación a nivel microscópico como es la Microscopía Electrónica de Barrido o SEM, donde se realiza un aumento del tamaño y se genera imágenes de alta resolución, en las cuales se puede observar con precisión las características de los compuestos en estudio (Sidheswaran & Tavlarides, 2008), pero al no tener suficiente resolución, es necesario realizar otro tipo de análisis con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Por lo tanto, las imágenes SEM proporcionan información sobre la morfología superficial de los materiales (relieve, textura, tamaño y forma de grano) y las TEM permiten una visualización de la estructura interna de los mismos (Chen et al., 2017).

2.12.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Para conocer la estructura interna de las muestras sintetizadas se realiza un Análisis XRD Difracción de rayos X para conocer el tamaño medio de los cristales y su respectiva fase (Du et al., 2017). Además de un Análisis FTIR (Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier), que permite conocer los grupos funcionales que se han formado y la estabilidad química del nuevo fotocatalizador, proporcionando un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas (Chen et al., 2017).

2.12.3 ÓPTICAS

Para conocer las propiedades ópticas de los compuestos se realiza un análisis de UV-Vis, junto a los respectivos análisis de los espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras para determinar su luminiscencia y que permitan conocer defectos de la superficie, estados de trampa y estados de sub-banda en el nivel intermedio de los fotocatalizadores (Baker & Baker, 2010).

CAPÍTULO 3

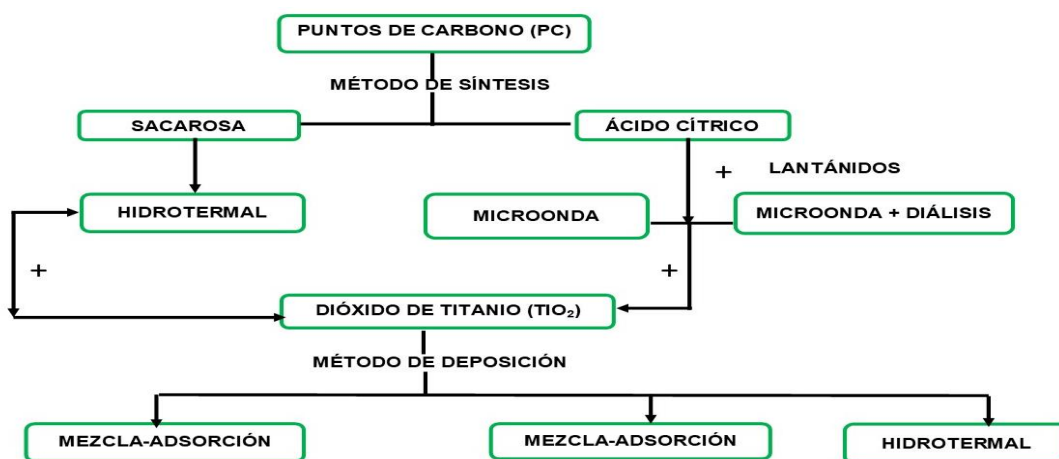
MÉTODOLÓGÍA

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 SÍNTESIS REALIZADAS

Todas las muestras fueron sintetizadas acorde a la FIGURA 3-1, para combinar las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor con los puntos de carbono (sacarosa y ácido cítrico) y el dopaje junto a las tierras raras.

FIGURA 3-1. SÍNTESIS REALIZADAS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

3.2 SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO COMO SEMICONDUCTOR

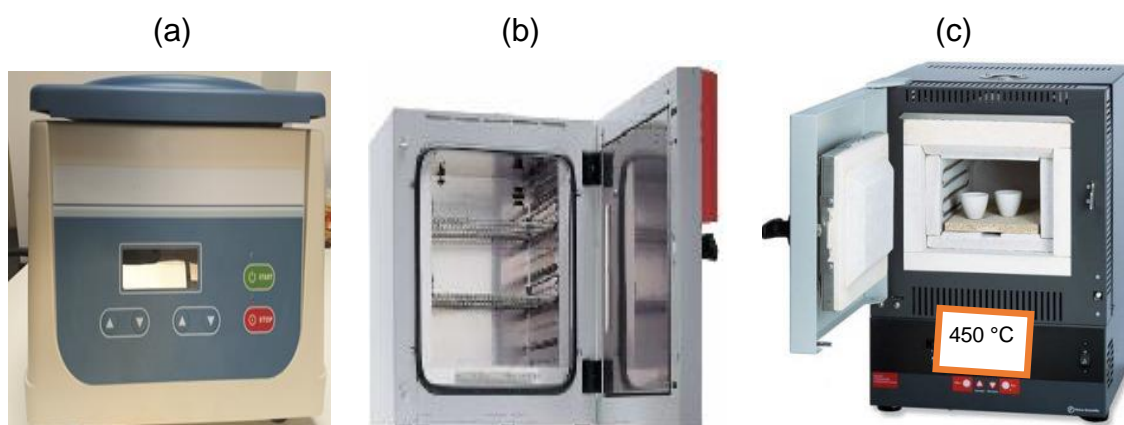
3.2.1 REACTIVOS

Los reactivos para la elaboración de las nanopartículas de dióxido de titanio y demás síntesis de puntos de carbono fueron adquiridos en la casa de Sigma-Aldrich. Para esta síntesis se usó butóxido de titanio (IV), $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3)_4$ (TBT, 97 %) y $\text{PM} = 340,32 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol, 99,8 %) y $\text{PM} = 46,1 \text{ g.mol}^{-1}$, cloruro de potasio (KCl) 0,1 M.

3.2.2 EQUIPOS

Los equipos usados para la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 y para todos los procedimientos posteriores fueron; centrifugadora (Manson / OEM) de un rango de velocidad entre (6000-15000rpm), mezclador magnético (BIOMASA MS7-H550-Pro), horno de secado (VACUUMBRAND) y mufla (KJ-M1200-U), como se observa en la FIGURA 3-2.

FIGURA 3-2. (a) CENTRIFUGADORA, (b) HORNO DE SECADO, (c) HORNO DE CALCINACIÓN (MUFLA)



ELABORADO POR: Narvéez Mejía Jessica

3.2.3 PROCEDIMIENTO

Las nanopartículas de dióxido de titanio fueron sintetizadas mediante el método de hidrólisis usando como precursor butóxido de titanio para generar una micro-emulsión (Gołębiewska et al., 2014).

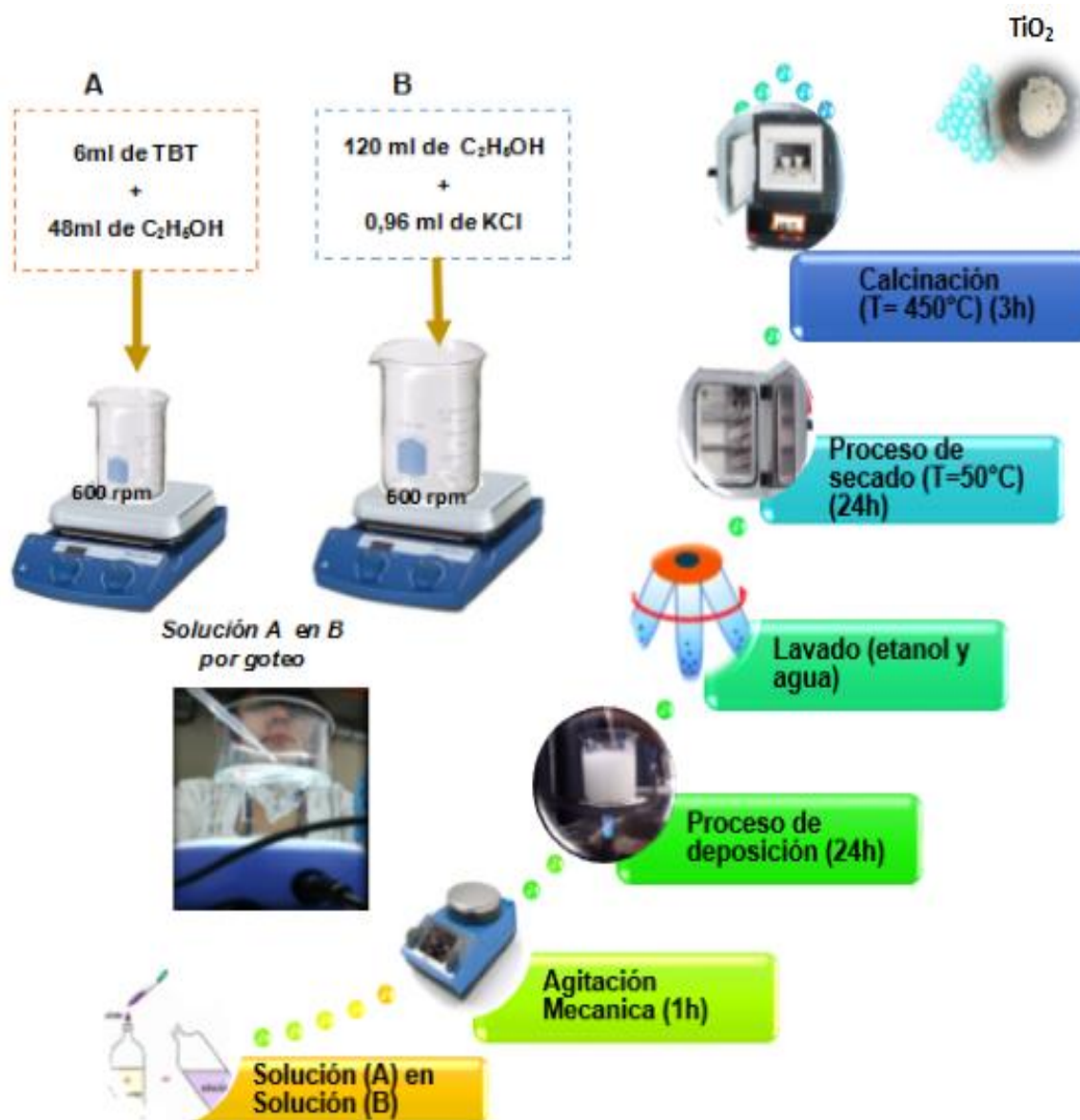
Para esto, se prepararon dos soluciones A y B. En la solución A se añadieron 192 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol, 99,8%) y 0,96 mL KCl (cloruro de potasio, 0,1 M). Paralelamente en la solución B se añadió 6 mL de TBT (butóxido de titanio, 97%) diluido en etanol en una relación (1:8 v/v).

La solución B fue vertida en la solución A por goteo continuo. La mezcla se agitó mecánicamente (500 rpm, 60 minutos). Después, se dejó reposar (25 °C, 24 h). Los precursores fueron recolectados y lavados por centrifugación (6000 rpm, 10 min). Con un total de 3 lavados con etanol y uno adicional con 50% de agua y 50% de

etanol. Finalmente, las muestras fueron secadas (50°C , 24 h) y calcinadas (450°C , 3 h) (Cybula et al., 2014).

Todo el proceso se puede observar en con detalle en la FIGURA 3-3 donde se muestra el proceso de síntesis por hidrólisis de las nanopartículas de dióxido de titanio.

FIGURA 3-3. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE PC

En esta investigación se sintetizaron 22 muestras comprendidas entre: nanopartículas de TiO₂, puntos de carbono (ácido cítrico o sacarosa), con o sin lantánidos. Los PC fueron sintetizados mediante método hidrotermal, microonda y microonda con diálisis incorporada. Para el proceso de deposición y la decoración con lantánidos sobre el semiconductor, se usó el método hidrotermal y mezcla-adsorción. Un resumen esquemático de las diversas muestras sintetizadas y sus respectivos métodos se puede observar en la TABLA 3.1.

3.3.1 SINTETIZACIÓN DE LOS PC A PARTIR DE SACAROSA, MÉTODO HIDROTERMAL

Los reactivos usados en esta síntesis fueron de la casa de Sigma-Aldrich: C₁₂H₂₂O₁₁ (Sacarosa, 99,9%) y PM = 342.30 g.mol⁻¹, agua desionizada, C₂H₅OH (etanol, 99,6%). Un reactor de teflón, autoclave de acero inoxidable, horno deshidratador, centrifugadora de laboratorio con una velocidad de 6000 rpm, los mismos que fueron descritos en el acápite 3.2.3 Síntesis de nanopartículas de TiO₂. Se usó sacarosa como precursor para poder usar la ventaja del grupo OH con el siguiente procedimiento: 75 g de sacarosa fueron disueltos en 30 mL de agua desionizada a temperatura ambiente, esta solución se agitó durante 30 min. Luego, se vertió la solución en un reactor de teflón de 200 mL y se introdujo en una autoclave para ser calentado a 180°C durante 5 h y luego ser enfriada a temperatura ambiente. Al final de la reacción se obtuvo una solución de color café, el cambio de color demuestra la presencia de puntos de carbono en gran concentración, por lo cual, es necesario hacer un lavado para extraer las partículas más grandes y diluir la solución final (Long et al., 2015).

TABLA 3.1 RESUMEN DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS

#	MUESTRA	TiO ₂	VOLUMEN DE PUNTOS DE CARBONO	MÉTODO				
				SÍNTESIS	DEPOSICIÓN			
				PC	PRECURSOR	MÉTODO		
1	TiO ₂	TBT (Butóxido de titanio (IV))						
2	P ₂₅	Dióxido de titanio						
3	Puntos de carbono de sacarosa							
4	P ₂₅ _PC	P ₂₅ (Comercial Titanio)	5 mL	Hidrotermal	sacarosa	Mezcla/Adsorción		
5		P ₂₅ (Comercial Titanio)	25 mL					
6	Puntos de carbono de ácido cítrico							
7	P ₂₅ _PC	P ₂₅ (Comercial Titanio)	5 mL	Microondas	Ácido Cítrico	Mezcla/Adsorción		
8		P ₂₅ (Comercial Titanio)	10 mL					
9	Dióxido de titanioTiO ₂	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL			Mezcla/Adsorción		
10		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					
11	P ₂₅ _PC	P ₂₅ (Comercial Titanio)	5 mL			Hidrotermal		
12		P ₂₅ (Comercial Titanio)	10 mL					
13	Dióxido de titanioTiO ₂	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL			Hidrotermal		
14		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					
15	TiO ₂ _Gd_PC (gadolinio)	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL			Microondas	Ácido Cítrico	Hidrotermal
16		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					
17	TiO ₂ _Tb_PC (terbio)	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL	Microondas	Sacarosa			
18		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					
19	TiO ₂ _Gd_PC (gadolinio)	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL	Microondas	Sacarosa	Diálisis		
20		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					
21	TiO ₂ _Tb_PC (terbio)	TBT (Butóxido de titanio (IV))	5 mL	Microondas	Sacarosa			
22		TBT (Butóxido de titanio (IV))	10 mL					

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 3-4. SÍNTESIS DE PC A PARTIR DE SACAROSA



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

3.3.2 SINTETIZACIÓN DE PC A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO, MÉTODO MICROONDAS

Los reactivos usados en esta síntesis fueron de la casa de Sigma-Aldrich: C₆H₈O₇ (ácido cítrico, 99%), agua desionizada. Los equipos usados fueron: centrifugadora de 10000 rpm, microondas casero y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3 Síntesis de nanopartículas de TiO₂. Con el fin de aprovechar el grupo carboxilo del ácido cítrico, se disolvió un 1 g de C₆H₈O₇ en 10 mL de agua desionizada, luego la solución se calentó en un horno de microondas doméstico (550 W, 7 min). Durante el calentamiento por microondas, el color de la solución cambia de incoloro a café claro lo que indica la formación de puntos cuánticos de carbono. El producto obtenido se lavó 1 vez en la centrifugadora (15 min, 10000 rpm) con el fin de eliminar las partículas más grandes (Dhenadhayalan, Lin, Suresh, & Ramamurthy, 2016).

3.3.3 SINTETIZACIÓN DE PC (SACAROSA O ÁCIDO CÍTRICO) CON LANTÁNIDOS, MÉTODO DE MICROONDAS-DIÁLISIS

Los reactivos usados en esta síntesis se obtuvieron de la casa de Sigma-Aldrich. $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Sacarosa, 99,9%), $C_6H_8O_7$ (ácido cítrico, 99,9%), H_2SO_4 (ácido sulfúrico, 96%), nitrato de gadolinio Gd $(NO_3)_3$ (PM = 451,36 g.mol⁻¹, 99,9%), nitrato de terbio Tb $(NO_3)_3$ (PM = 453,03 g.mol⁻¹, 99,9%), dietilenglicol o éter de glicol ($C_4H_{10}O_3$) (PM = 106,12 g.mol⁻¹, 99%) y como material adicional una membrana dialítica Spectra (16mm), además de los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

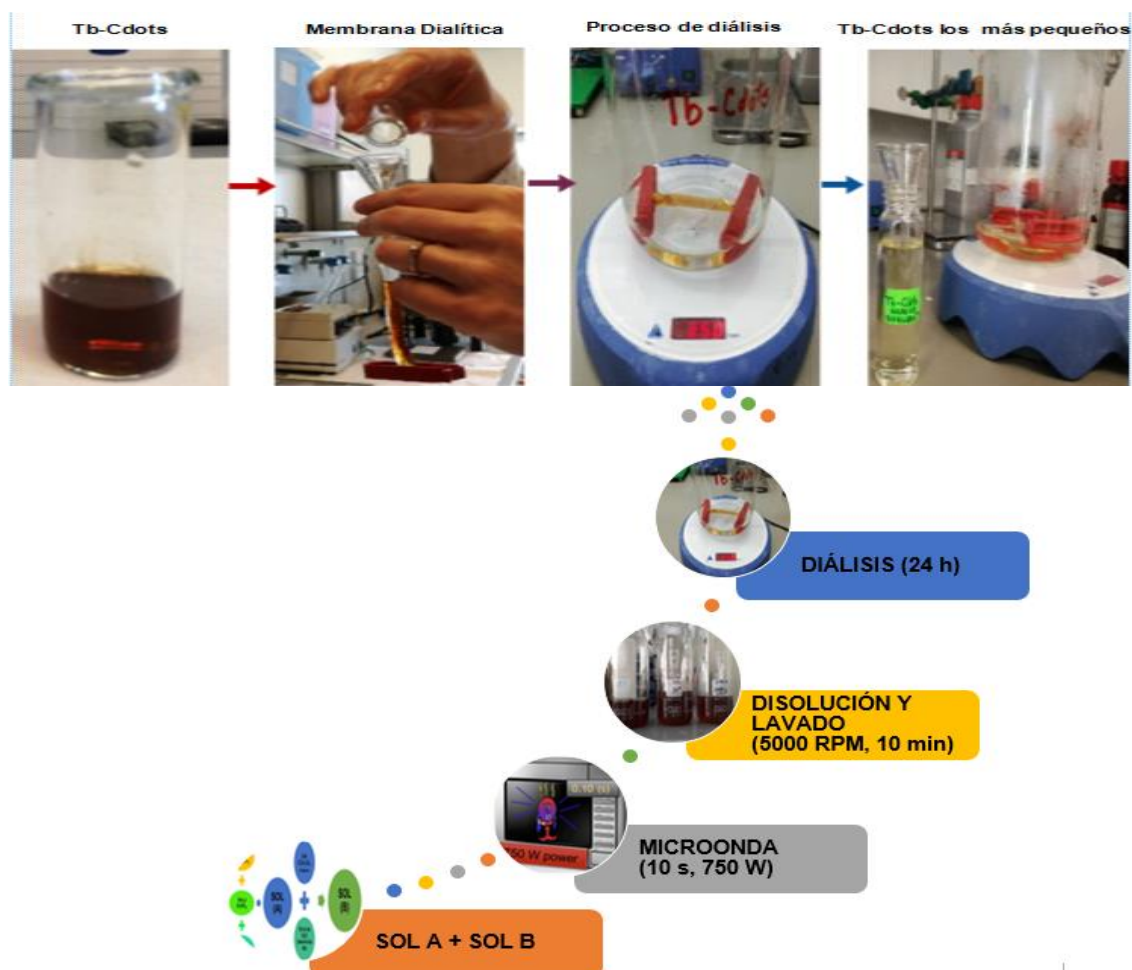
Los puntos cuánticos dopados con gadolinio o terbio se sintetizaron bajo el mismo método, variando el precursor de carbono (sacarosa o ácido cítrico) y el lantánido elegido (gadolinio o terbio). Las muestras fueron sintetizadas mediante el método asistido por microondas con pequeñas modificaciones para la presente investigación. En primera instancia, en 0,5 mL de una solución de sacarosa al 30%, se disolvió, 100 μ l de H_2SO_4 ácido sulfúrico concentrado y 0,5 mL de nitrato de gadolinio Gd $(NO_3)_3$ o nitrato de terbio Tb $(NO_3)_3$, según fuera el caso, con una concentración de 200 mg.mL⁻¹, para formar la solución A. Luego se añadió 3 mL de dietilenglicol en 10 mL de agua desionizada para formar la solución B.

Se colocaron A y B en un tubo de vidrio y se dejó en un proceso de sonificación (2 min) para formar una solución homogénea. La solución sonificada fue calentada en un horno de microondas doméstico (750 W, 10 s). Durante este proceso la mezcla cambió su color transparente a un color marrón oscuro, indicando la formación de Gd_PC o Tb-PC (Gong et al., 2014).

La nata formada se enfría a temperatura ambiente y se lleva al proceso de lavado con la ayuda de una centrifugadora (5000 rpm, 10 min), con el objetivo de eliminar las partículas más grandes y las aglomeraciones de las mismas. Se añadió 50 mL agua desionizada a la nata para diluir en el proceso de lavado.

La muestra que posee los Gd_PC o Tb-PC suspendidos se retuvo y purificó mediante diálisis a contracorriente con agua doblemente destilada a través del uso de una membrana de diálisis Spectra de 16 mm de diámetro como se ve en la FIGURA 3-5. Para el proceso de filtración en un vaso de precipitación se agregó 200 mL y se colocó la membrana dialítica con la muestra de puntos de carbono y lantánidos respectiva. La membrana debe ser inerte y ultra pura, para su uso se debió controlar el pH (2-9) y la temperatura entre (4-37 ° C). Finalmente, se obtuvo una dispersión clara y una disolución acuosa de color amarillo oscuro que contiene los Gd_PC o Tb-PC como se ha descrito en investigaciones similares (Binjie Zheng & Zhang, 2016). El mismo procedimiento fue realizado para la síntesis de los Tb-PC y Gd_PC usando como precursor de carbono al ácido cítrico.

FIGURA 3-5. PROCESO DE SÍNTESIS VÍA MICROONDAS Y DIÁLISIS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

3.4 DEPOSICIÓN DE PC SOBRE TiO₂

Para encontrar la correcta metodología para la deposición y aumento de la actividad fotocatalítica del semiconductor, se decidió realizar varias deposiciones de los PC sintetizados (sacarosa y ácido cítrico), sobre TiO₂ y P₂₅ (nanopartículas de dióxido de titanio comercial) como base semiconductor, a diferentes volúmenes. Así se obtuvo un conjunto de muestras para la realización de los experimentos fotocatalíticos y la medición de las propiedades de luminiscencia.

3.4.1 PC DE SACAROSA SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIAL (P₂₅)

Se realizaron dos tipos de muestras con diferente volumen de PC, para encontrar la cantidad adecuada de los mismos.

Los reactivos usados en esta síntesis fueron: puntos cuánticos de sacarosa sintetizados mediante el método hidrotérmico, P₂₅ (dióxido de titanio comercial, 99,9 %), C₂H₅OH (etanol, 99,8%). Como materiales, un agitador magnético y en cuanto a equipos se usó un horno deshidratador y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

Para la deposición se usó el método de mezcla y adsorción. En un vaso de precipitación de 100 mL se dispersó 1 g de P₂₅ con 5 mL PC (sacarosa) y se añadió 25 mL de etanol (99,8% de pureza). La suspensión se agitó durante 24 horas y luego se secó a 60°C durante 20 horas.

Con el fin de encontrar el volumen adecuado para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica de P₂₅ se realizó el mismo procedimiento antes descrito, variando a 25 mL la cantidad de PC (sacarosa) y se realizó exactamente los mismos pasos antes descritos.

3.4.2 PC DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE P₂₅

3.4.2.1 Mezcla y adsorción

Los reactivos usados fueron: puntos de carbono de ácido cítrico (PC_cítrico) sintetizados mediante el método microonda, P₂₅ (dióxido de titanio comercial, 99%), C₂H₅OH (etanol, 99,8%), como materiales un agitador magnético y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

Para la deposición se usó el método de mezcla y adsorción. En un vaso de precipitación de 100 mL se colocó 1g de P₂₅ con 5 mL PC (ácido cítrico), más 25 mL de etanol (99,8% de pureza). La suspensión fue agitada (600 rpm, 24 h) para lograr una correcta adsorción. Después, las muestras fueron secadas (60°C, 20 h) en un horno de secado.

Con el fin de encontrar el volumen adecuado para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica de P₂₅ se realizó el mismo procedimiento antes descrito, variando a 10 mL la cantidad de PC (ácido cítrico).

3.4.3 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE TiO₂

3.4.3.1 Mezcla y adsorción

Los reactivos usados fueron: puntos de carbono de ácido cítrico (PC_cítrico) sintetizados mediante el método microonda, nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), C₂H₅OH (etanol, 99,8%), como materiales un agitador magnético y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

Para la deposición se usó el método de mezcla y adsorción. En un vaso de precipitación de 100 mL se colocó 1 g de TiO₂ con 5 mL PC (ácido cítrico) más 25 mL de etanol (99,8% de pureza). La suspensión fue agitada (600 rpm, 24 h) para lograr una correcta adsorción. Después de esto las muestras fueron secadas a 60 °C durante 20 horas.

Acorde a la metodología de variación de volumen para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica de TiO₂, se realizó el mismo procedimiento antes descrito, variando a 10 mL la cantidad de PC (ácido cítrico), finalmente se dejó secar las muestras en un horno de secado por 20 horas.

3.4.4 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE P₂₅

3.4.4.1 Hidrotermal

Los reactivos como los puntos de carbono de ácido cítrico (PC_cítrico) sintetizados previamente, dióxido de titanio comercial (P₂₅), C₂H₅OH (etanol, 99,8%), como materiales un agitador magnético, el reactor solvotermal y un autoclave de acero inoxidable. Como equipo adicional un sonicador ultrasónico marca Branson Modelo MT 1510 (42kHz, 75 W) y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

Para la deposición se usó el método hidrotermal. En un vaso de precipitación de 200 mL, se colocó 1 g de P₂₅ junto con el volumen respectivo de puntos de carbono de ácido cítrico (5 mL o 10 mL) y 100 mL de etanol (99,8%). La solución pasó por un período de ultrasonificación de 10 min, para luego se colocada en un autoclave para una reacción solvotérmica a una temperatura de 90°C por 2 horas. Posteriormente se lavó la muestra en la centrifugadora (10000 rpm) durante 15 minutos sin añadir agua o etanol, con el objetivo de eliminar los residuos de la síntesis. Finalmente la solución precipitada contenía los TiO₂-PC, y fue secada durante 20 h a 60 ° C, la muestra estuvo lista para las pruebas de caracterización y experimentos fotocatalíticos en la degradación de tolueno.

3.4.5 PC, ÁCIDO CÍTRICO-MICROONDA, SOBRE TiO₂

3.4.5.1 Hidrotermal

Los reactivos usados fueron: puntos de carbono de ácido cítrico (PC_cítrico) sintetizados mediante el método microonda, nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), C₂H₅OH (etanol, 99,8%), como materiales un agitador magnético, reactor solvotermal, autoclave y los mismos equipos descritos en el acápite 3.2.3.

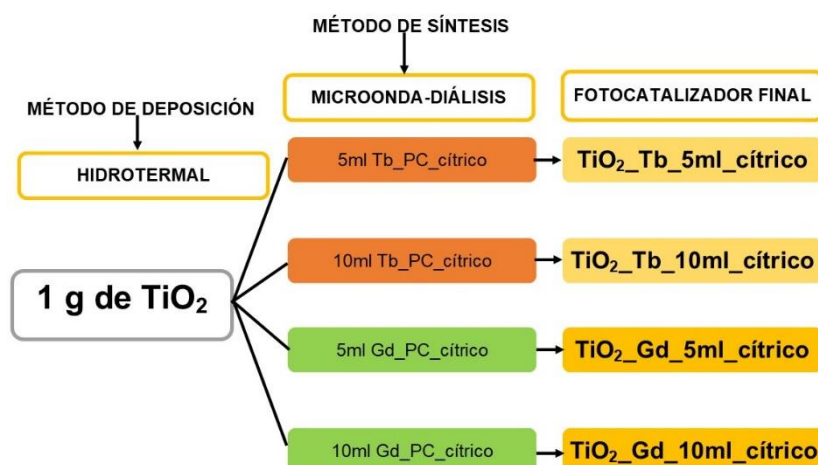
El método hidrotermal fue usado para la deposición. En un vaso de precipitación de 200 mL, se colocó 1 g de TiO₂ más un volumen establecido de puntos de carbono (5 mL o 10 mL) y se adicionó 100 mL de etanol (99,8%). La solución fue ultrasonificada durante 10 min para una generar una adsorción homogénea. Luego se colocó la muestra en una autoclave para una reacción hidrotermal (90°C, 2 h). Finalmente, la muestra fue centrifugada (10000 rpm, 15 min), con el objetivo de eliminar los residuos del proceso de síntesis. El precipitado contuvo los TiO₂-PC, los mismos que fueron secados (60°C, 20 h) y el nuevo compuesto TiO₂-PC, pudo ser usado en los experimentos fotocatalíticos y de caracterización posteriores.

3.5 COMPUESTO FINAL SEMICONDUCTOR-LANTÁNIDO-PC

Todos los métodos de síntesis y deposición de puntos de carbono antes descritos definieron la metodología más acertada, para la síntesis del compuesto fotocatalizador final.

La metodología que se usó para la síntesis de las muestras finales con la deposición correcta de los puntos de carbono y del lantánido (gadolinio o terbio) sobre el semiconductor, se encuentra descrito en el numeral 3.3.3. Por lo que, se usó el método microondas para la síntesis de los puntos de carbono y para la deposición el método hidrotérmal como se observa en la FIGURA 3-6.

FIGURA 3-6. SÍNTESIS DEL FOTOCATALIZADOR FINAL



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Con el procedimiento descrito en el acápite 3.5 se generó una matriz con 8 diferentes muestras como se observa en la FIGURA 3-6 y aquellas muestras finales sintetizadas a partir de sacarosa como:

- TiO₂_Gd_5 mL_PC_sacarosa
- TiO₂_Gd_10 mL_PC_sacarosa
- TiO₂_Tb_5 mL_PC_sacarosa
- TiO₂_Tb_10 mL_PC_sacarosa

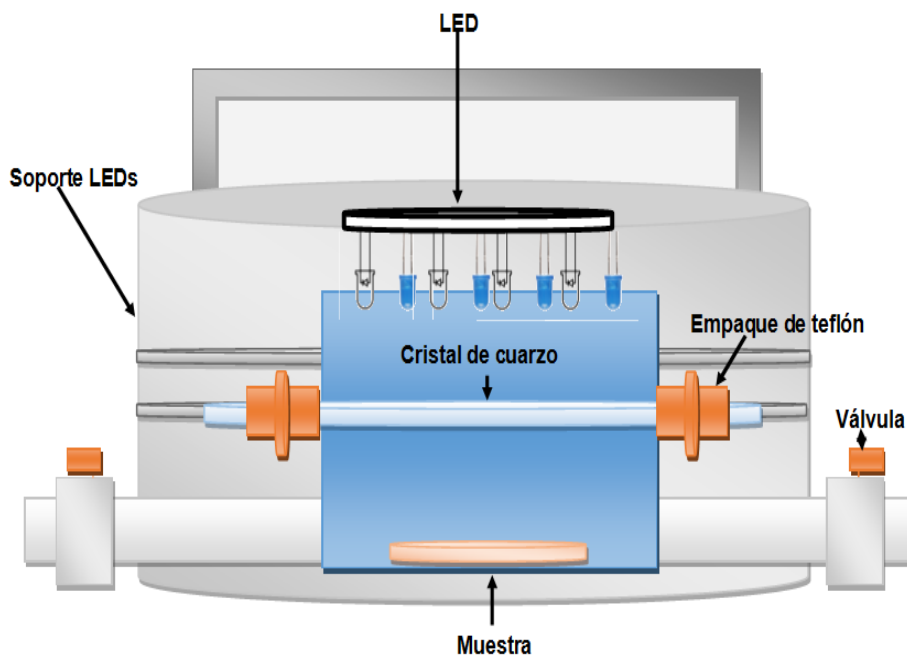
Todas se usaron en los experimentos fotocatalíticos para la degradación del tolueno y se analizó las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las mismas.

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.6.1 MECANISMO DE REACCIÓN

La degradación fotocatalítica del tolueno como contaminante modelo se llevó a cabo en un reactor fotovoltaico de acero inoxidable, con un volumen aproximado de 35 cm³. El reactor poseía una ventana de cuarzo, con dos válvulas y un tabique, además, de una fuente de luz que consta de una matriz de 25 LEDs, dependiendo del caso puede ser 375, 415 y 465 nm, de marca Optel, Opole, país de origen Polonia. Esta matriz es la tapa del reactor que se sitúa por encima de la muestra. El ánodo con la muestra del fotocatalizador es cerrado con la ventana de cuarzo y el soporte LED superior ayudado de un empaque de teflón como se puede observar en la FIGURA 3-7. Posteriormente se pasó una corriente de gas tolueno con una concentración de 200 mg.L⁻¹ a través del reactor durante 1 min, se cerraron las válvulas para evitar fugas y fallos en la medición.

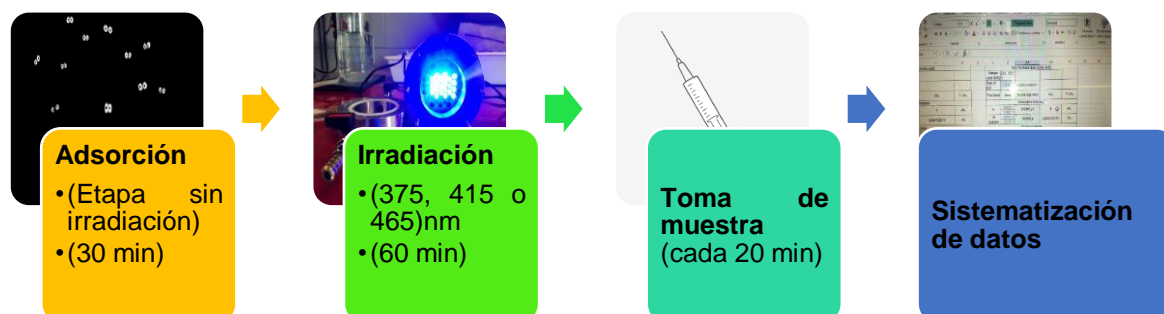
FIGURA 3-7. REACTOR PARA LA FOTODEGRADACIÓN DEL TOLUENO



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

La FIGURA 3-8, detalla el proceso de toma de muestra necesario para la medición respectiva de la fotodegradación.

FIGURA 3-8. PROCESO DE TOMA DE MUESTRA DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Como parte inicial de la prueba de actividad fotocatalítica el reactor se mantuvo en la oscuridad durante 30 minutos con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción previo al proceso de irradiación que tiene una duración de 1 hora. La concentración de tolueno final se determinó usando un cromatógrafo de gases (TRACE 1300, Thermo Scientific, Waltham, MA, EE.UU.) que tiene un detector de ionización de flama (FID) además de una columna capilar Elite-5 (Nevárez-Martínez et al., 2017). Cada muestra fue introducida para su medición en el cromatógrafo de gases, con una dosificación única de $200 \text{ mg} \cdot \text{uL}^{-1}$ con la ayuda de una jeringa hermética para los gases. Se realizaron 3 inyecciones cada 20 minutos durante el período de irradiación (60 minutos), luego se procedió a la sistematización de los datos con la ayuda del programa del cromatógrafo de gases y un programa de manejo de datos en este caso Excel y Origin.

Para determinar la eficiencia de los nuevos compuestos en la degradación del gas tolueno, como modelo de COV's, se realizó un análisis porcentual de la fotodegradación del mismo y se describió la cinética de la reacción, para encontrar el orden de la reacción. En la FIGURA 3-9 se representa la fotodegradación del tolueno en fase gaseosa usando una placa de $\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}$, bajo luz visible.

FIGURA 3-9 FOTODEGRADACIÓN DEL TOLUENO EN FASE GASEOSA

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

3.7 CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS DE CARBONO

Se realizó la caracterización de las mejores muestras fotoactivas para comprender el comportamiento y estabilidad química de los puntos cuánticos de carbono o puntos de carbono dopados con gadolinio o terbio sobre las nanopartículas de dióxido de titanio como semiconductor, a través de las siguientes pruebas a nivel morfológico, estructural y óptico (Sidheswaran & Tavlarides, 2008).

3.7.1 MORFOLOGÍA

3.7.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las muestras para el análisis TEM fueron realizadas en colaboración con la Universidad de Torún de Polonia. Se realizó un análisis en alta resolución microscópica de la transmisión de electrones o High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM), se usó un equipo Philips/FEI Tecnai 20 G2 S-Twin de 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en etanol (J.-Y. Li et al., 2017).

Las distribuciones de tamaño de nanopartículas se construyeron midiendo nanopartículas individuales de imágenes TEM de cada muestra utilizando un programa Imagej software de análisis de imágenes, luego los límites de los PC se localizaron manualmente.

3.7.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este análisis SEM permitió generar imágenes de alta resolución del semiconductor, para observar y caracterizar las nanopartículas del semiconductor a nivel morfológico con un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 3D FEG. Sirvió para comprobar la existencia o no de conglomerados cristalinos esféricos. Esta información se complementó con la obtenida de los análisis TEM y XRD, para determinar el tamaño promedio partícula.

3.7.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

3.7.2.1 Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

Análisis XRD sirvió para describir el tamaño medio de los cristales, diámetro promedio y el volumen del cristal. La estructura cristalina fue determinada en un rango de $2\theta = 10 - 80^\circ$. Se usó un difractómetro de difracción de rayos X, marca Rigaku, RINT Ultima+, operando con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15045$ nm) a 40kV voltaje del tubo y de corriente en el tubo de 20 mA) para calcular el tamaño de los nuevos complejos o fotocatalizadores se usó la ecuación de Scherrer (De & Karak, 2013). Estos análisis fueron realizados en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Poznan de Polonia.

3.7.2.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada De Fourier (FTIR)

El análisis FTIR permitió conocer los grupos funcionales (grupo carboxilo y grupo hidroxilo) que se formaron luego de la síntesis de los puntos de carbono. Estos análisis se desarrollaron con el apoyo del Departamento de Química de la Universidad de Gdansk de Polonia mediante el uso de un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR.

3.7.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

3.7.3.1 Espectros de Absorbancia en la región UV-Vis

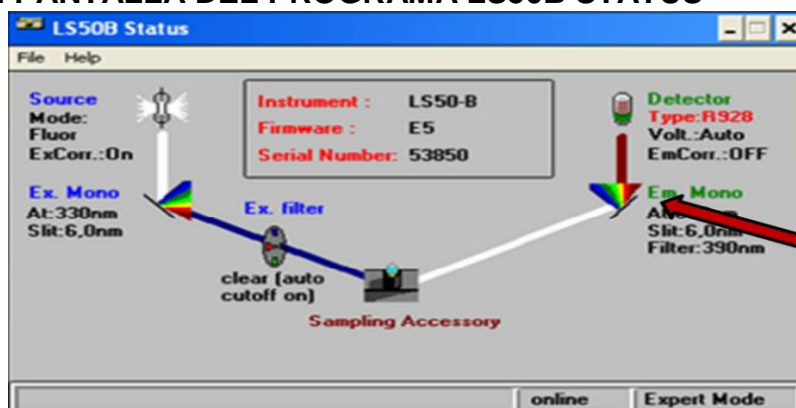
Los análisis de los espectros de absorbancia en la región UV-Vis se realizaron para determinar su fotoluminiscencia y propiedades ópticas. Para la medición de la absorbancia se usó un espectrofotómetro UV-Vis de marca SHIMADZU UV-2600.

Todas las muestras fueron analizadas en un rango de longitud de onda entre 300-800 nm la velocidad suministrada es de 250 nm.min⁻¹ y se utilizó BaSO₄ (sulfato de bario) como parámetro neutro (0) o blanco. En la FIGURA 3-10 se puede observar un ejemplo de medición de la absorbancia en el espectro UV-Vis de una de las muestras sintetizadas de puntos de carbono.

3.7.3.2 Espectrometría de Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia se determinaron con un espectrofotómetro de luminiscencia marca ELMER PERKIN con el programa FL-WinLab mediante la aplicación LS-50B Status. En la FIGURA 3-11 se observa la pantalla del programa LS-50B y el detalle de los parámetros de medición.

FIGURA 3-10. PANTALLA DEL PROGRAMA LS50B STATUS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Este equipo cuenta con una lámpara de descarga de Xenón y un fotomultiplicador como detector de tipo R928. Para la excitación la radiación fue de 300 nm en un ángulo de 90° sobre la superficie de la muestra, con una abertura de 6 nm lo que permitió observar un gráfico final con más precisión en la curva.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS

Se realizó la caracterización de las muestras sintetizadas para comprender el comportamiento y estabilidad química de los puntos de carbono (PC), enriquecidos con gadolinio ($\text{TiO}_2\text{-Gd-PC}$) o con terbio ($\text{TiO}_2\text{-Tb-PC}$) mediante el análisis de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.

4.1.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

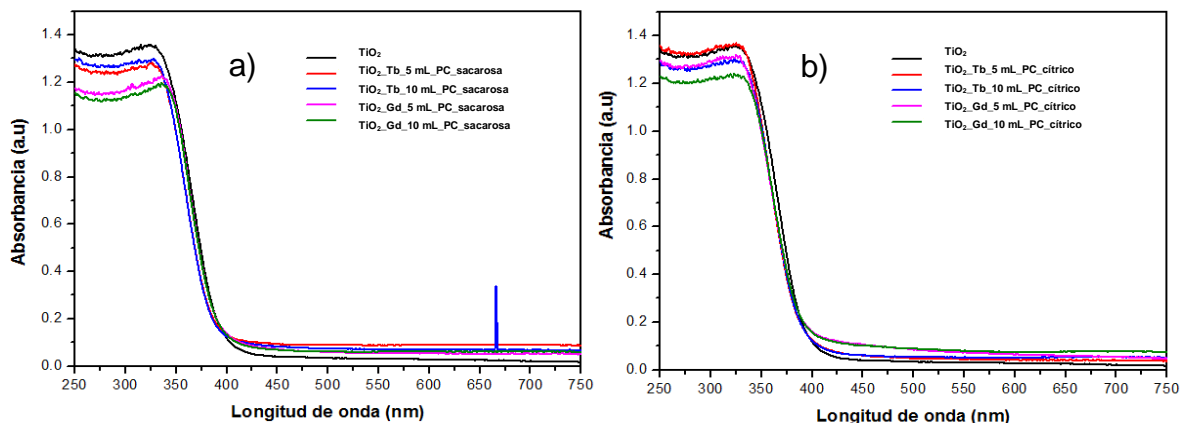
4.1.1.1 *Espectros de Absorbancia en la región UV-VIS*

Los espectros de absorbancia UV-Vis están representados en los gráficos de las FIGURA 4-1, donde el literal a) representa los picos de absorbancia de las muestras sintetizadas a partir de sacarosa y b) aquellos a partir de ácido cítrico. Los dos tipos de puntos de carbono (PC) han sido dopados con lantánidos (gadolinio o terbio).

Se observó que existe absorbancia en la región UV-Vis y en el rango de 400 nm a 700 nm de longitud de onda visible, por parte de los dos tipos de puntos de carbono. Sin embargo, las muestras $\text{TiO}_2\text{-Gd-5 mL-PC-cítrico}$, $\text{TiO}_2\text{-Tb-5 mL-PC-cítrico}$ y $\text{TiO}_2\text{-Tb-5 mL-PC-sacarosa}$ presentan un aumento en la absorbancia en el rango de luz visible como se puede observar en la FIGURA 4-1a y 4-1b, alrededor de los 550 nm, por lo que son considerados como candidatos a ser fotocatalizadores con una alta tasa de remoción de COV's por su capacidad de absorber luz visible y generar con mayor facilidad pares electrón- hueco (Martindale et al., 2017).

El espectro UV-Vis de Gd_PC y Tb_PC (FIGURA 4-1a, 4-1b) muestra un pico alrededor de los 278 nm, según bibliografía es atribuido a las unidades conjugadas C=C del núcleo de carbono.

FIGURA 4-1. ESPECTRO DE ABSORBANCIA EN LA REGIÓN UV-Vis DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS



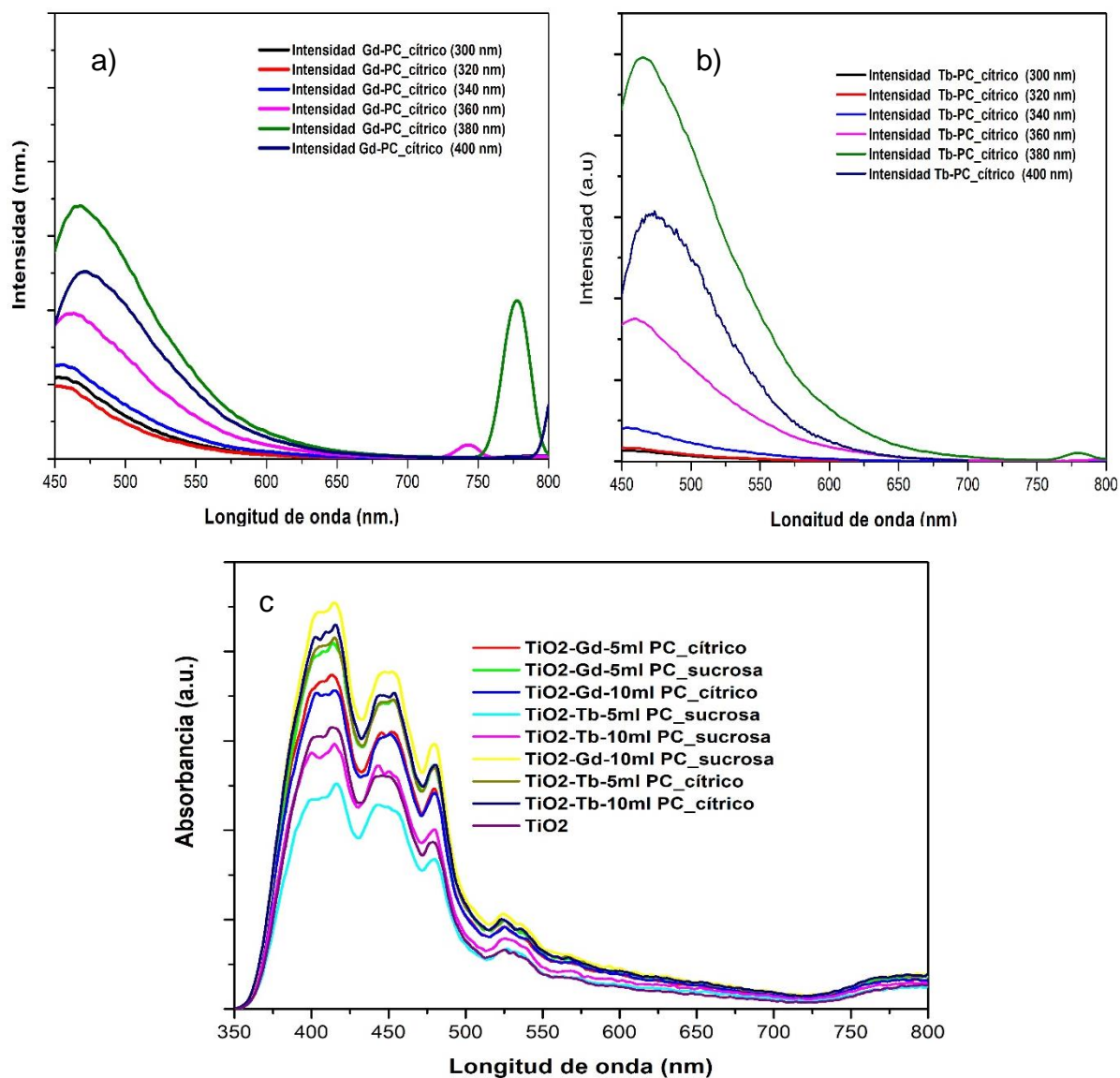
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Con la FIGURA 4-1 se pudo comprobar que existe una diferencia en la capacidad de absorber luz visible por parte de nuevos fotocatalizadores a diferencia del dióxido de titanio. Por lo que pueden ser usados en experimentos de fotodegradación de tolueno bajo luz ultravioleta y luz visible. Sin embargo, es necesario correlacionar esta información con otros análisis, a nivel óptico, morfológico y estructural.

4.1.1.2 Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Los fotocatalizadores sintetizados formados por puntos de carbono, lantánidos y dióxido de titanio muestran ciertos patrones en sus espectros de fotoluminiscencia característicos. En las FIGURAS 4-2a y 4-2b se observan notables variaciones donde el mecanismo de luminiscencia de los PC a partir de ácido cítrico, no es claro aún, pero la luminiscencia verde de los PC puede ser atribuida a las trampas de energía superficial o a la emisión de luz de los grupos funcionales, los que están dispuestos en forma de zig-zag permitiendo la luminiscencia (Zheng et al., 2011).

FIGURA 4-2. ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA DE LAS MUESTRAS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

En las FIGURAS 4-2a - 4.2b se puede visualizar un comportamiento multiemisión, donde se encontró que los puntos máximos y las intensidades dependían de la excitación de cada longitud de onda. Se pudo observar que tanto los puntos cuánticos de carbono de sacarosa y ácido cítrico tiene su pico máximo de intensidad alrededor de los 380 nm de excitación y la fluorescencia fue desplazada con el aumento de la longitud de onda de excitación hacia la derecha. En la FIGURA 4-2a y 4-2b se encuentran representadas de igual manera, las muestras

sintetizadas a partir de sacarosa decoradas con lantánidos, por su comportamiento similar bajo los estímulos de las diferentes longitudes de onda.

Los PC demostraron poseer una capacidad especial de convertir la luz absorbiendo longitudes de onda más larga de 500 a 1000 nm (posible pico emitido alrededor de los 775 nm, visible en la FIGURA 4-2a y emitir luz de longitud de onda más corta (luz ultravioleta o visible de 325 a 425 nm), a través de un proceso de conversión ascendente. Esta característica permite un incremento en la excitación de las partículas semiconductoras para formar pares de electrones-agujero, lo que promueve el aumento de la actividad fotocatalítica (Du et al., 2017).

En la FIGURA 4-2c, se observan tres picos característicos e importantes como son;

- A los 400 nm se expone la máxima intensidad de los excitones de auto-atrapado en la estructura octaédrica del dióxido de titanio (Bajorowicz et al., 2017),
- Los picos alrededor de 450 nm y 475 nm son característicos de la presencia de una superficie con defectos estructurales que dan paso a estados de energía por debajo de la banda de conducción, capaces de atrapar electrones (e^-) y vacantes de oxígeno (Yu, Liu, Yu, Zuo, & Li, 2014).
- Los picos alrededor de los 500 nm - 550 nm fueron interpretados como los responsables de la recombinación radiativa de las cargas de e^- y h^+ (Muñoz-Batista et al., 2016)

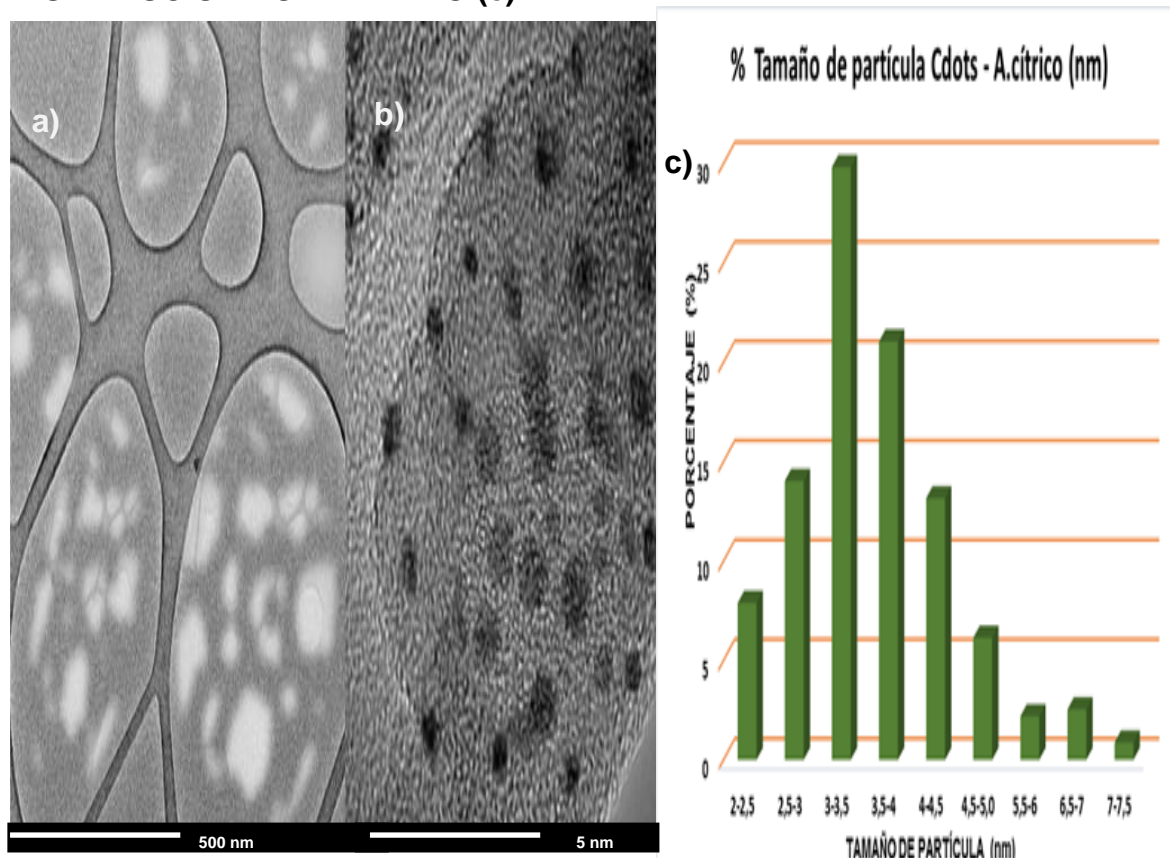
De acuerdo a la FIGURA 4-2c la mayor luminiscencia expuesta corresponde a $TiO_2_Gd_10mLPC_sacarosa$ muy cerca del TiO_2 puro y la menor $TiO_2_Tb_5mLPC_sacarosa$, por lo tanto, la segunda muestra tiene menor recombinación de pares electrones huecos (e^- y h^+). Mientras menor sea la posibilidad de recombinación, mayor es la capacidad fotocatalítica para la degradación del tolueno bajo luz visible y bajo UV. En efecto, como se verá en el ítem de los experimentos fotocatalíticos en el acápite 4.3, esta muestra exhibe uno de los mejores porcentajes de degradación bajo una irradiación con una longitud de onda de 415 nm. Se observó que las muestras que han sido enriquecidas con un cierto volumen de puntos de carbono y lantánidos tienen una menor posibilidad de recombinación en comparación con el TiO_2 puro.

4.1.2 PROPIEDADES MORFOLÓGICAS

4.1.2.1 Análisis TEM Microscopía Electrónica de Transmisión.

En la FIGURA 4-3a, se puede observar la diferencia de color entre oscuro y claro debido a una posible mayor concentración de puntos cuánticos en esa área o superposición de los mismos. En la FIGURA 4-3b, los PC_cítrico tienen una ligera forma esférica semi-uniforme, están dispersos y sin agregación aparente la imagen fue tomada con una escala de 5 nm. En la misma figura, además, se puede observar que las nanopartículas tienen un borde difuso por la baja densidad electrónica que tiene el carbono, pero sobre todo por el tamaño pequeño de los puntos de carbono a partir de ácido cítrico, lo que hace muy difícil poder observarlos claramente. La distribución de las partículas de acuerdo a su tamaño está

FIGURA 4-3. IMAGEN TEM DE PC ÁCIDO CÍTRICO A DIFERENTES ESCALAS CON BAJA Y ALTA RESOLUCIÓN (a y b) RESPECTIVAMENTE Y SU DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑO (c)



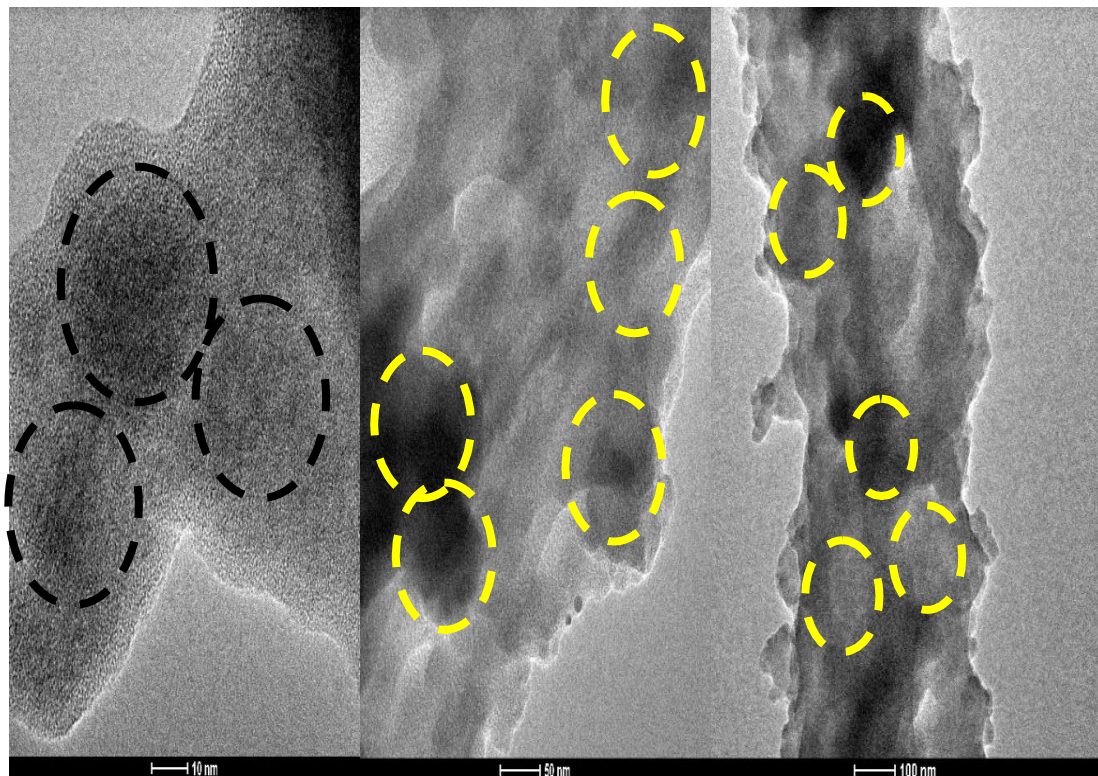
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

representados en la FIGURA 4-3c donde se puede observar que el tamaño

promedio de las partículas se encuentra en un rango de 3 - 3,5 nm, representando un 30 % del total de nanopartículas de la muestra analizada.

En la FIGURA 4-4 TEM, los Gd_PC obtenidos tienen una forma discreta y en su mayoría con características esféricas. Luego del análisis respectivo de las imágenes TEM, mediante el programa ImageJ se observó un tamaño promedio de partícula fue ≤ 18 nm, con una distribución un poco estrecha pero sin tantas aglomeraciones. En las imágenes TEM de alta resolución se mostró una tendencia más amorfa que esférica, en Gd_PC.

FIGURA 4-4. IMAGEN TEM A DIFERENTES ESCALAS DE Gd_PC_ÁCIDO CÍTRICO Y SU DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑO

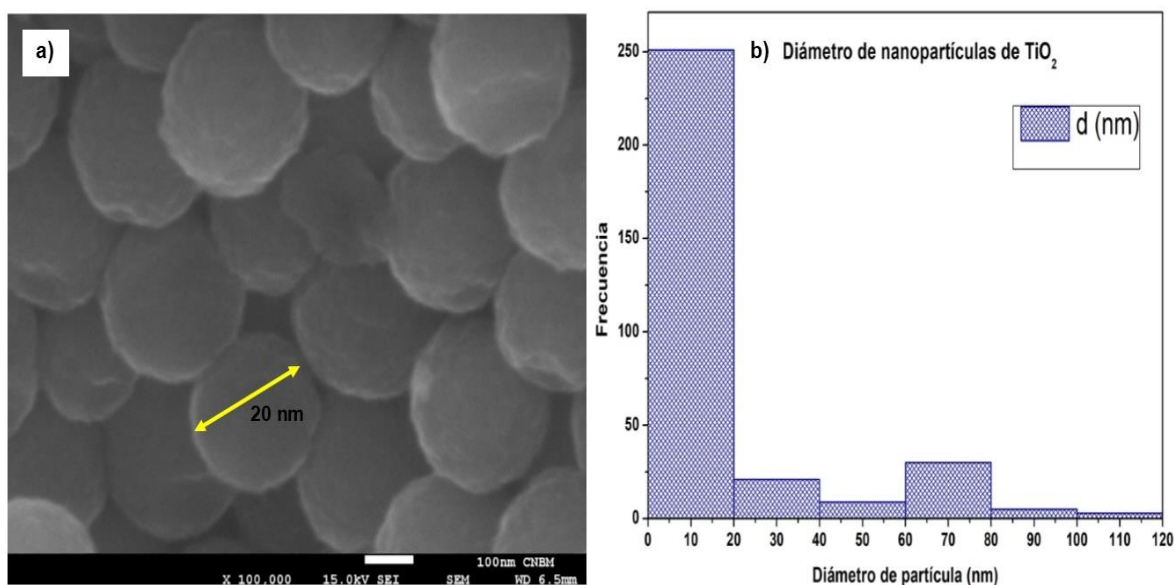


ELABORADO POR: Narváz Mejía Jessica

4.1.2.2 Análisis SEM Microscopía Electrónica De Barrido

En la FIGURA 4-7 FIGURA 4-5b se realizó un aumento en el tamaño de las partículas para generar imágenes de alta resolución, y observar con precisión las características de las nanopartículas del semiconductor TiO_2 . En la imagen SEM se puede observar que la sintetización de las nanopartículas semiconductoras de dióxido de titanio (TiO_2) mediante el método de hidrólisis ha sido el adecuado, porque no se observó aglomeración, lo que permitió, que puedan ser dopadas con los Gd_PC o Tb_PC y poseer una mayor eficiencia en la actividad fotocatalítica.

FIGURA 4-5. ANÁLISIS SEM Y SU DIÁMETRO DE NANOPARTÍCULA EN nm.



ELABORADO POR: Narvéez Mejía Jessica

En la distribución de las microesferas de TiO_2 , se observa dos rangos de tamaños importantes las más pequeñas entre (0-20 nm) y las más grandes entre (60-80 nm) ver FIGURA 4-5b (Frecuencia de nanopartículas respecto al diámetro de partícula). Por lo que se puede concluir que el promedio general del diámetro de partícula es de 20 nm como se observa en la FIGURA 4-5a.

4.1.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

4.1.3.1 Análisis por XRD Análisis Difracción De Rayos X

Para el tamaño medio de los cristales y su respectiva fase, se analizaron las siguientes muestras. TABLA 4.1.

TABLA 4.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE XRD DE LAS NANOPARTÍCULAS

No	DESCRIPCIÓN	PRECURSOR DE CARBONO	MÉTODO DE SÍNTESIS	TAMAÑO DEL CRISTAL nm	a=b (A°)	c(A)	d nm	VOLUMEN DE LA CELDA UNITARIA (A°)	FASE
1	TiO ₂ -5 mL-Gd_PC	SACAROSA	MICROONDA-HIDROTERMAL-DIÁLISIS	33	3,7866	9,4882	9,1	136,04503	ANATASA
2	TiO ₂ -10 mL-Gd_PC			33	3,7863	9,4869	9	136,00484	ANATASA
3	TiO ₂ -5 mL-Tb-PC			33	3,7821	9,4888	9,4	135,73046	ANATASA
4	TiO ₂ -10 mL-Tb-PC			33	3,7854	9,4974	9,1	136,09065	ANATASA
5	P ₂₅ -5 mLPC			33	3,7874	9,5085	21,2	136,39372	ANATASA Y RUTILO
6	TiO ₂ -5 mL-Gd_PC	ÁCIDO CÍTRICO	MICROONDA-HIDROTERMAL	33	3,7837	9,4720	9,9	135,60481	ANATASA
7	TiO ₂ -10 mL-Gd_PC			33	3,7846	9,4865	10,6	135,87701	ANATASA
8	TiO ₂ -5 mL-Tb-PC			33	3,7811	9,4911	9	135,69157	ANATASA
9	TiO ₂ -10 mL-Tb-PC			33	3,7834	9,4850	9,5	135,76939	ANATASA
10	TiO ₂ -10 mLPC			33	3,7882	9,4850	9,9	136,11411	ANATASA

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Con el análisis de difracción de rayos X se determinó que el tamaño del cristal de las muestras sintetizadas fue de 33 nm aproximadamente. Las muestras analizadas están formadas por el semiconductor de dióxido de titanio en la forma de anatasa a excepción de la muestra número 5, TABLA 4.1 donde se verificó la presencia de rutilo. Esto se justifica porque esta muestra corresponde a la sintetizada con P₂₅, dióxido de titanio comercial, los porcentajes de la fase anatasa y rutilo son de 86% a 14% respectivamente. El diámetro de partícula varía entre

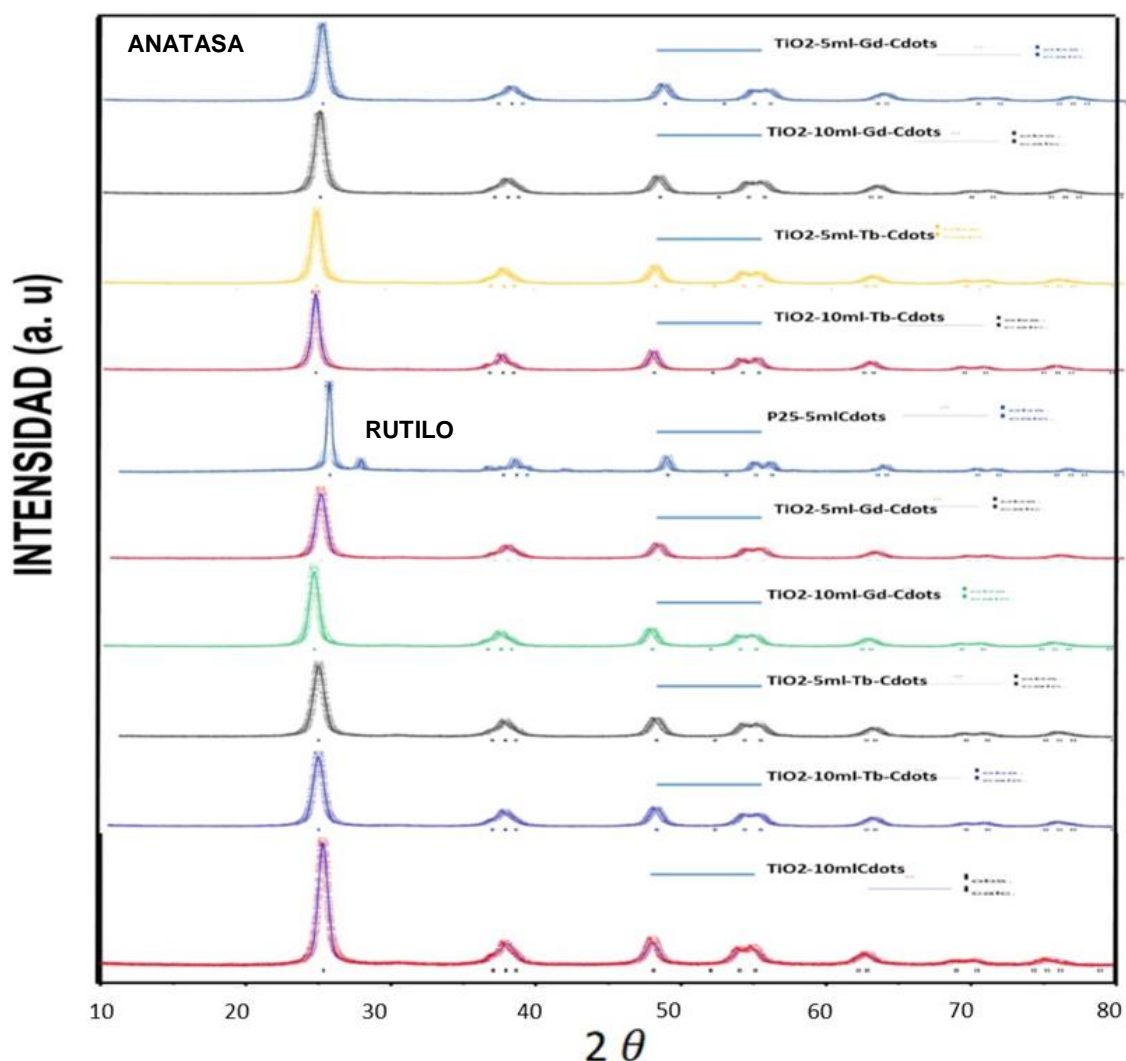
9 - 10,6 nm en muestras que tienen como base semiconductor al dióxido de titanio sintetizado. Por el contrario, la muestra P₂₅-5 mL_PC_sacarosa, posee un diámetro de 21,2 nm diferenciándose notoriamente de las otras.

El tamaño del cristal puro de TiO₂ de acuerdo a investigaciones anteriores es alrededor de 8,95 nm (Arellano, 2017), por lo que se puede observar que existe un aumento considerable de tamaño en todas las muestras, con la incorporación de los puntos de carbono y lantánidos. El volumen de los puntos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico como de sacarosa, no difiere en más de una unidad de celda unitaria, entre todas las muestras se observó variaciones decimales. El tamaño de la muestra es proporcional al volumen de PC con el que hayan sido enriquecidas, siendo así las más grandes aquellas que tienen 10mL de PC. Entre lantánidos (gadolinio y terbio) no existe diferencia. Los PC que provienen de sacarosa y que han sido sometidos al proceso de diálisis generaron un volumen de celda más pequeño.

Con la FIGURA 4-6 se ha podido generar los parámetros a, b, c y demostrar que a=b y c es diferente, por lo que, acorde a la bibliografía, los cristales tienen una forma hexagonal, y los ángulos respectivos serán $\beta=90^\circ$ $\alpha=120^\circ$, los parámetros generan un sistema de simetría creciente, al analizar los picos localizados en los ángulos de difracción (Ohtani, 2010).

El escaso cambio en el volumen y tamaño de nanopartícula demuestra que los lantánidos no han sido introducidos en la matriz del TiO₂ en el proceso de síntesis y simplemente se han depositado sobre la superficie del semiconductor, sin expandir su celda unitaria, es decir es posible que los cationes de Gd o Tb no hayan intervenido en la matriz del semiconductor y que los PC actuaron mejorando la actividad fotocatalítica del semiconductor desde la superficie.

FIGURA 4-6. DIFRACTOGRAMA (XRD) DE LOS NUEVOS COMPÓSITOS



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

4.1.3.2 Análisis FTIR (*Espectrometría Infrarroja Con Transformada De Fourier*)

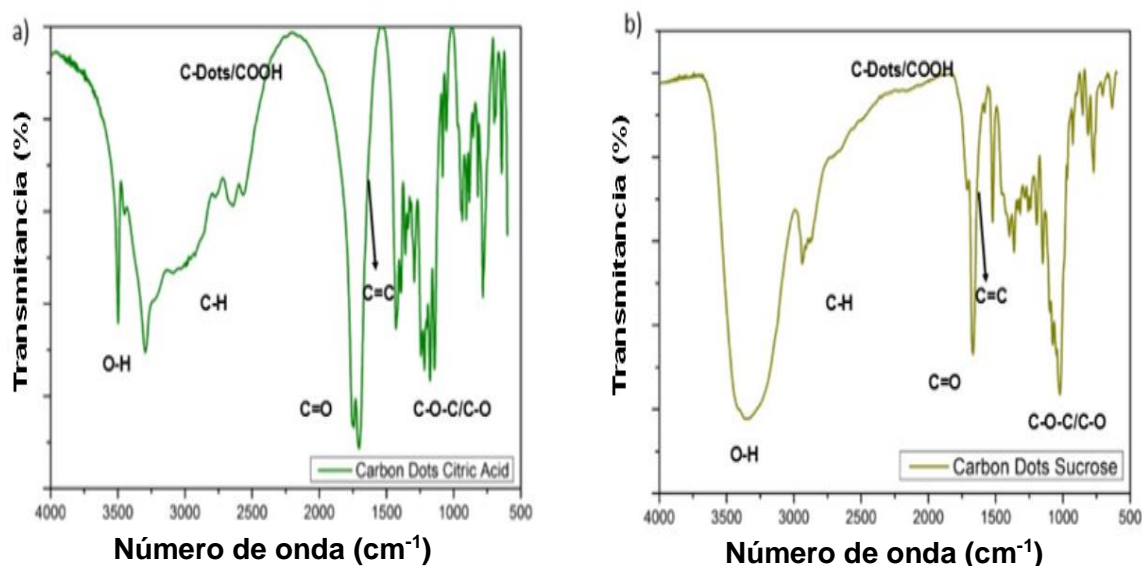
Los grupos funcionales formados en los nuevos compuestos dependen del precursor del cual provienen, en el caso de la sacarosa se observó la formación de los grupos -OH. Según la bibliografía se siguió los siguientes procesos como; fragmentación de la sacarosa durante el proceso hidrotérmal, luego la apertura del anillo de compuestos hidrolizados, la formación de compuestos de furfural junto con ácidos orgánicos débiles por la deshidratación-descomposición, la polimerización de compuestos de furfural con ayuda del hidronio que proviene de los ácidos orgánicos débiles, catalizadores de la reacciones siguientes (Sadhanala, Khatei, & Nanda, 2014). Todo esto por la alta presión que crea el teflón. Al final la

carbonización producida por una explosión repentina que nucleación y formación de PC_sacarosa.

En la FIGURA 4-7a los grupos funcionales reconocidos son -O-H, C-H y C-O-R mismos que se posicionan alrededor de la superficie de los PC como una película relativamente inerte para protegerlos de agentes externos y brindan propiedades fotolumínicas bajo luz visible en fase gaseosa, convirtiéndose en excelentes fotocatalizadores (Qu et al., 2012).

En la FIGURA 4-7b los PC fueron sintetizados mediante ácido cítrico, la imagen FTIR se realizó para analizar los factores elementales y los grupos funcionales como el -COOH, donde se demuestra que contienen carbono, oxígeno y nitrógeno. En los nuevos compuestos formados con lantánidos, se encontró la presencia de grupos alifáticos (C=C y C-C), espectros nitrosos como (C-N-C, N-C). Ver ANEXO 1, en la FIGURA 6-1 y FIGURA 6-2.

FIGURA 4-7. FTIR DE PC SINTETIZADOS A PARTIR DE a) ÁCIDO CÍTRICO, b) SACAROSA



ELABORADO POR: Naváez Mejía Jessica

4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS DIFERENTES MUESTRAS

En este acápite se ha resumido la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas en la degradación del gas tolueno como modelo de COV's bajo luz visible $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$.

4.2.1 FOTOACTIVIDAD DE LAS MICROESFERAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

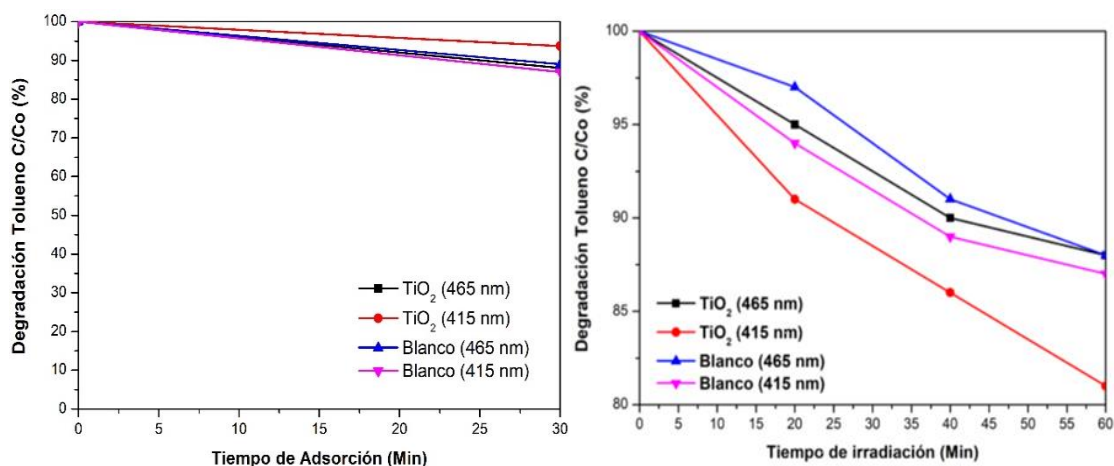
Como referencia en la degradación fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂, se ha medido la capacidad de degradación del tolueno bajo luz visible (415 y 465 nm), para comparar con los nuevos fotocatalizadores compuestos con lantánidos y puntos de carbono. El TiO₂ tiene un porcentaje de degradación del 12% bajo 465 nm y alrededor de 19% bajo 415 nm como se puede observar en la FIGURA 4-8. el blanco se refiere a la capacidad del reactor por sí solo de degradar el tolueno sólo con el uso de la luz visible con un resultado de 13% con 415 nm de irradiación y 12% bajo 465 nm. Ver TABLA 4.2.

TABLA 4.2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO

MUESTRA	TiO ₂		BLANCOS	
	465	415	465	415
LONGITUD DE ONDA (nm)				
Tiempo	Adsorción			
0	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,88	0,9367	0,986	0,967
	Irradiación			
0	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,99	0,96	0,97	0,9
40	0,90	0,86	0,95	0,89
60	0,88	0,81	0,88	0,87
% Degradación	12%	19%	12%	13%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-8. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO USANDO TiO₂ PURO



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

4.2.2 FOTOACTIVIDAD DE PC DE SACAROSA MÉTODO HIDROTHERMAL SOBRE P₂₅

El porcentaje de degradación fotocatalítica del tolueno mediante los puntos de carbono sintetizados a partir de sacarosa no fue considerable, estuvo por debajo del 50% de remoción de tolueno. Sin embargo, se valora el método hidrottermal como eficiente, para la formación de los grupos (-OH) de acuerdo a las imágenes FTIR del ANEXO 1. Estas muestras fueron evaluadas en medio acuoso para la degradación del fenol, con resultados no factibles, dando como resultado un total de degradación del 13% bajo luz visible ($\lambda > 420$). Resultado que se usó para comprobar que los puntos de carbono son altamente solubles en agua gracias al grupo funcional (-OH) que poseen, pero no son funcionales en medio acuoso.

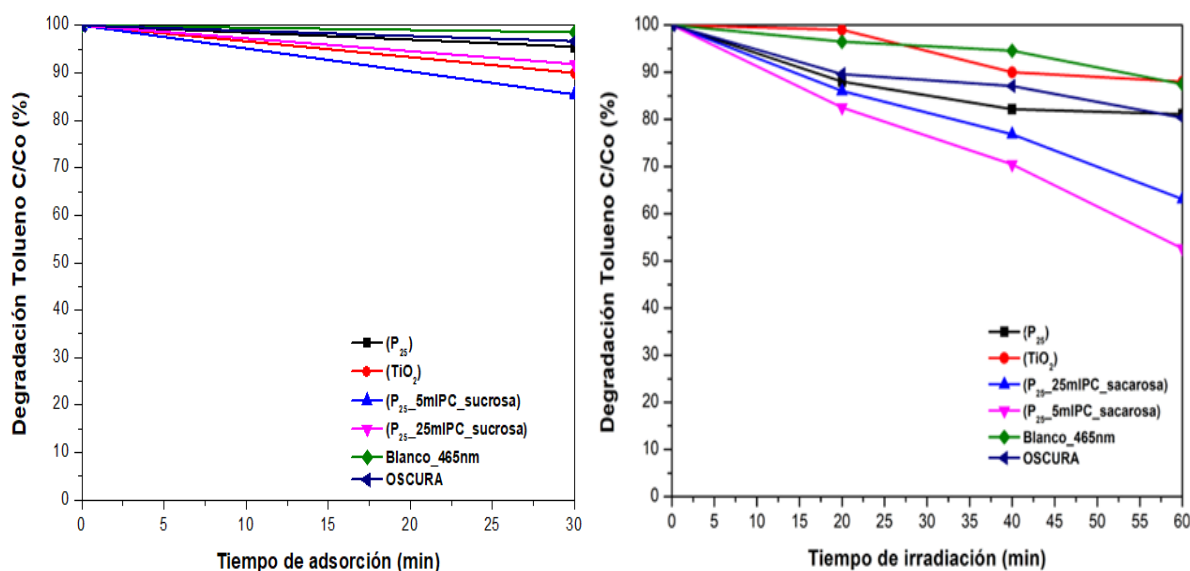
En la FIGURA 4-9, en cambio, se observa que en medio gaseoso, estos fotocatalizadores son activos bajo luz visible. Además, sirvió para verificar el volumen necesario de puntos de carbono (PC) que se debe depositar sobre la superficie del semiconductor. Para este caso se usó dos volúmenes 5 mL y 25 mL con un porcentaje de degradación de 47% y 37% respectivamente bajo luz visible ($\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm), lo que demuestra que existe una mayor actividad fotocatalítica con volúmenes pequeños de PC, porque evita las aglomeraciones sobre la superficie del TiO₂. Los resultados se presentan en la TABLA 4.3.

TABLA 4.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$

Puntos de carbono de Sacarosa						
Muestra (TiO ₂)	P ₂₅	TiO ₂	P _{25_25} mL PC	P _{25_5} mL PC	Oscura	Blanco-465 nm
LONGITUD DE ONDA (nm)	465					
Adsorción (min)						
Tiempo [min]	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
0	1	1	1	1	1	1
30	0,955	0,9	0,854	0,919	0,986	0,967
Irradiación (min)						
Tiempo [min]	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
0	1	1	1	1	1	1
20	0,880	0,99	0,860	0,825	0,965	0,896
40	0,822	0,9	0,769	0,705	0,946	0,894
60	0,811	0,88	0,631	0,526	0,875	0,871
% Degradación	19%	12%	37%	47%	12%	13%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-9. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE ($\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$) POR P_{25_5} mL PC_sacarosa Y P_{25_25} mL PC_sacarosa.



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

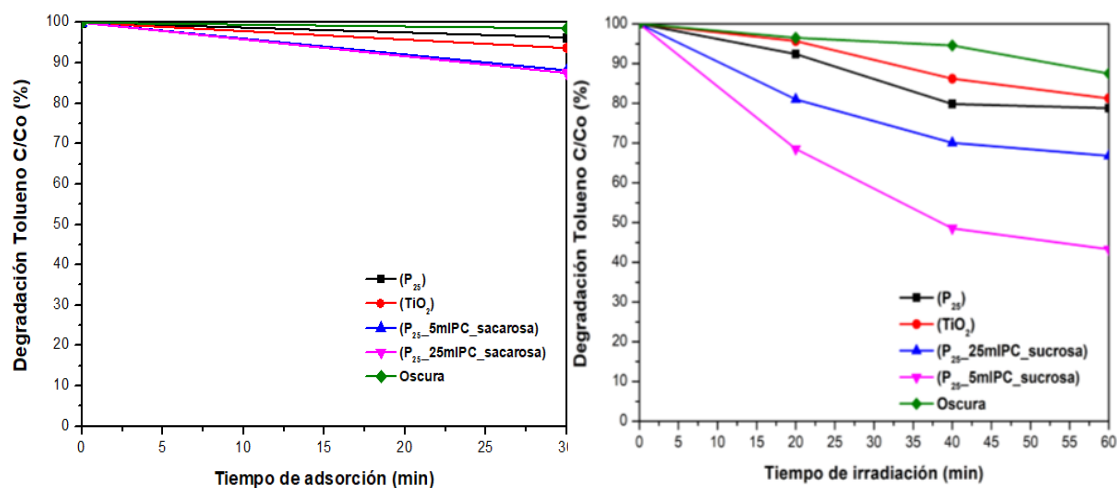
En la FIGURA 4-10 se observó que la fotodegradación del tolueno bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ fue de un 57% usando P_{25_5} mL_PC_sacarosa y 33% con P_{25_5} mL_PC_sacarosa. Por lo que se determinó que el volumen adecuado de puntos de carbono es el menor 5 mL, ver TABLA 4.4.

TABLA 4.4. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$

Puntos de carbono de Sacarosa					
Muestra (TiO ₂)	P ₂₅	TiO ₂	P ₂₅ _25 mLPC	P ₂₅ _5 mLPC	Oscura
LONGITUD DE ONDA (nm)	415				
Adsorción (min)					
Tiempo [min]	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
0	100	100	100	100	100
30	96	94	88	87	99
Irradiación (min)					
Tiempo [min]	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
0	100	100	100	100	100
20	92,41	95,66	81	68,58	96,5
40	79,84	86,19	70,1	48,58	94,6
60	78,82	81,28	66,81	43,30	87,5
% Degradación	21%	19%	33%	57%	12%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-10. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ DE P₂₅_5 mLPC_sacarosa, P₂₅_25 mLPC_sacarosa.



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Tanto en la FIGURA 4-9 como en la FIGURA 4-10 se puede analizar la eficiente actividad fotocatalítica de las muestras, acorde a su porcentaje de degradación de tolueno bajo luz visible con longitudes máximas de 415 nm y 465 nm y compararlas con la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio puro (TiO₂) y P₂₅. En este caso

la mayor degradación se da con la muestra P_{25_5} mLPC con 57% bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm a los 60 minutos de irradiación.

4.2.3 FOTOACTIVIDAD DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO (VÍA MICROONDA) MEDIANTE MEZCLADO Y ADSORCIÓN E HIDROTHERMAL

El ácido cítrico fue el segundo precursor usado y sintetizado vía microondas. En las TABLAS 4.5 y 4.6 se indican los resultados de los dos procedimientos de deposición (hidrotermal y mezcla-adsorción), se identificó que el mejor método de deposición es el hidrotermal, por generar un mayor porcentaje de degradación de tolueno bajo luz visible con longitudes máximas de $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm y $\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm, en comparación con los resultados obtenidos de las muestras del método de mezclado-adsorción, bajo las mismas longitudes de onda.

TABLA 4.5. FOTOACTIVIDAD DE TiO₂_PC_cítrico bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm

Degradación tolueno TiO ₂ - PC-Cítrico						
	TiO ₂ _5 mLPC (Hidrotermal)	TiO ₂ _10 mLPC (Hidrotermal)	TiO ₂ _5 mLPC (Mezcla)	TiO ₂ _10 mLPC (Mezcla)	OSCURA	TiO ₂ (Puro)
LONGITUD DE ONDA (nm)	415	415	415	415		415
Adsorción						
Tiempo [min]	c/c0	c/c0	c/c0	c/c1	c/c0	c/c0
0	1	1	1	1	1	1
30	0,962	0,948	0,932	0,885	0,986	0,9367
Irradiación						
Tiempo [min]	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0
0	1	1	1	1	1	1
20	0,649	0,42	0,608	0,47	0,965	0,96
40	0,28	0,346	0,46	0,362	0,946	0,86
60	0,261	0,325	0,344	0,294	0,875	0,81
Degradación	74%	67%	66%	71%	12%	19%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

En la TABLA 4.5 se exhibe que TiO₂_5 mLPC (Hidrotermal) bajo una irradiación de $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm tiene un porcentaje de degradación del 74% después de 60 min

de irradiación, con un 8% de diferencia con el fotocatalizador homólogo TiO_2 _5 mLPC (Mezcla) que tiene 66% de degradación.

En la TABLA 4.5 y TABLA 4.6 están expuestos los resultados de degradación del tolueno con TiO_2 _PC hidrotérmal y mezcla-adsorción bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm, donde se registra mayor eficiencia en las muestras que han sido depositadas sobre el semiconductor mediante método hidrotérmal y con un volumen de 5 mL de PC de ácido cítrico.

TABLA 4.6. FOTOACTIVIDAD DE TiO_2 _PC_cítrico bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm

DEGRADACIÓN DE TOLUENO TiO_2 - PC-Cítrico						
	TiO_2 _5 mLPC (Hidrotérmal)	TiO_2 _10 mLPC (Hidrotérmal)	TiO_2 _mLPC (Mezcla)	TiO_2 _10 mLPC (Mezcla)		TiO_2 (Puro)
LONGITUD DE ONDA (nm)	465	465	465	465	Oscura	465
Adsorción						
Tiempo [min]	c/c0	c/c0	c/c0	c/c1	c/c0	c/c0
0	1	1	1	1	1	1
30	0.9439	0.9589	0.889	0.894	0.89	0.886
Irradiación						
Tiempo [min]	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0	c/c0
0	1	1	1	1	1	1
20	0.5984	0.77	0.775	0.836	0.97	0.965
40	0.3927	0.74	0.594	0.744	0.95	0.946
60	0.3405	0.64	0.506	0.642	0.88	0.875
Degradación	66%	36%	49%	36%	12%	12%

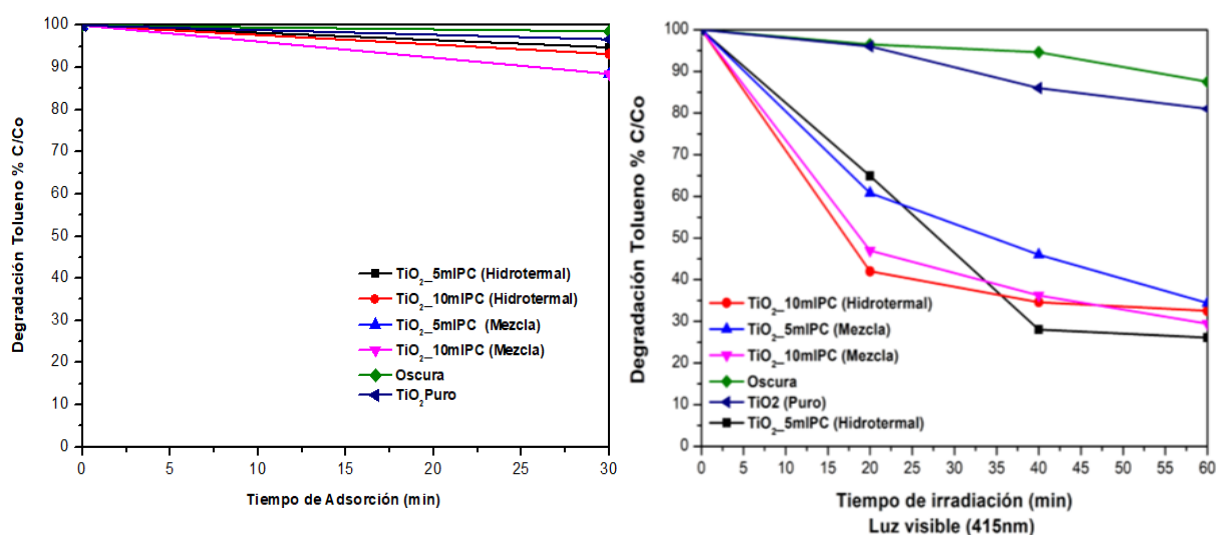
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

En la TABLA 4-6, el TiO_2 _5 mLPC (Hidrotérmal) tiene el más alto porcentaje de degradación con un valor de 66%, por lo cual, es 5 veces más fotoactivo que el TiO_2 puro con tan sólo un 12% bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm. En la misma tabla se observa la validación de los resultados con la prueba oscura (sin fotocatalizador y sin LED), como punto de referencia para referenciar la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas.

En las FIGURAS 4-11 y 4-12 se observa el desarrollo de la degradación del tolueno a los 60 min de irradiación bajo los diferentes LED.

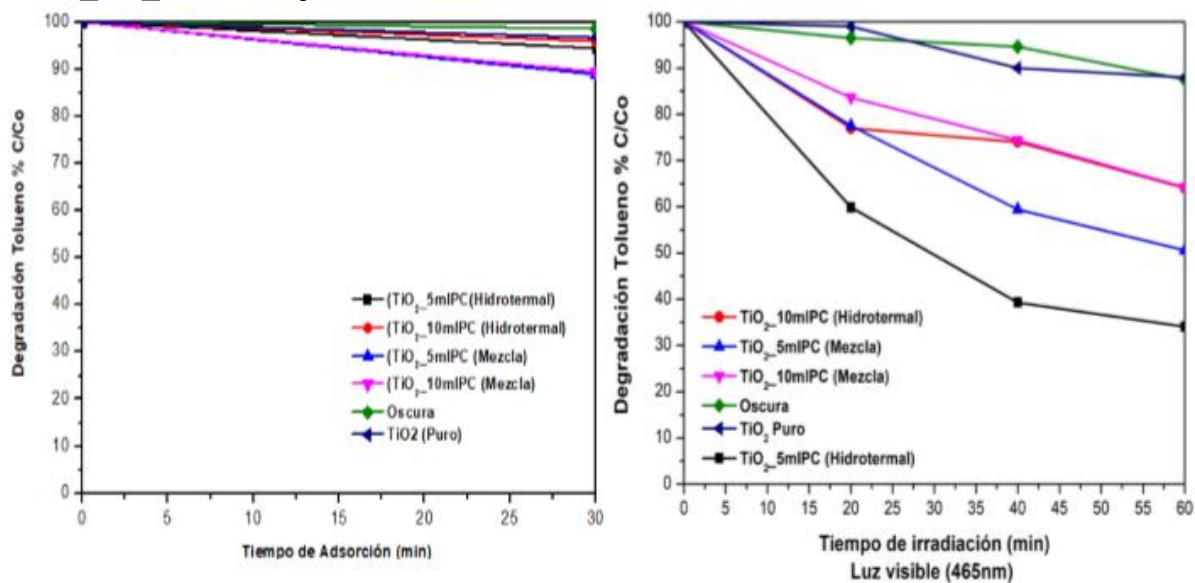
Los experimentos fotocatalíticos poseen un período de 30 minutos en cada prueba para el equilibrio de adsorción-desorción. Es así, que el porcentaje de degradación final luego del período de irradiación de luz visible fue resultado sólo de la actividad oxidante del fotocatalizador.

FIGURA 4-11. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE DE $\text{TiO}_2\text{PC}_{\text{cítrico}}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$



ELABORADO POR: Narvéez Mejía Jessica

FIGURA 4-12. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE DE $\text{TiO}_2\text{PC}_{\text{cítrico}}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

4.2.4 FOTOACTIVIDAD DE PC (SACAROSA) DECORADOS CON LANTÁNIDOS (GADOLINIO O TERBIO).

En las TABLA 4.7 y TABLA 4.8 se presentan los resultados de los fotocatalizadores sintetizados a partir de sacarosa (microondas-diálisis) bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$, donde los mayores porcentajes de degradación de tolueno (83%) se obtuvieron de $\text{TiO}_2\text{-5Gd_PC_Sacarosa}$, $\text{TiO}_2\text{-10Tb_PC_Sacarosa}$ bajo 415 nm. En este caso, al usar sacarosa como precursor no existió diferencia en los resultados tanto al decorar las nanopartículas con gadolinio o terbio. Sin embargo, bajo el uso de un LED en el reactor con longitud de onda de 465 nm los resultados fueron de 52 y 48 % respectivamente.

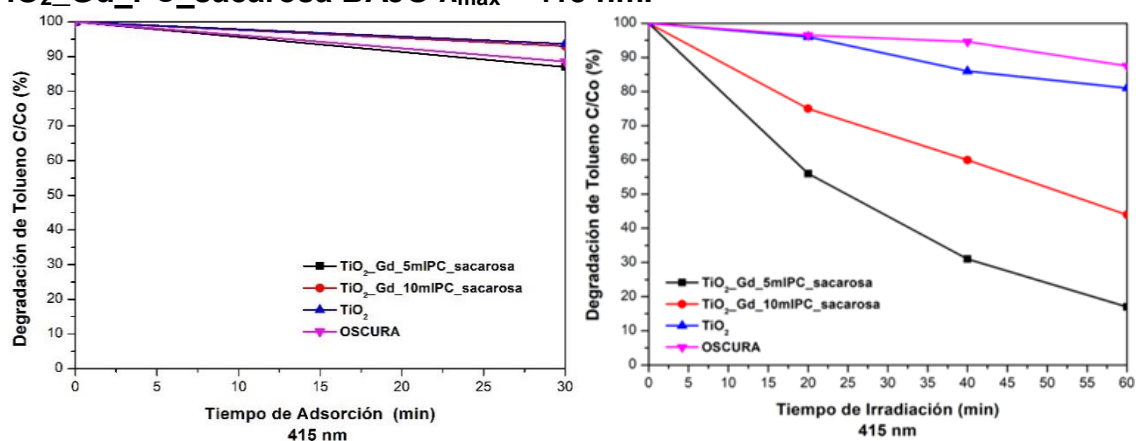
Todas las muestras fueron analizadas después de 30 minutos de adsorción y 60 de irradiación, resultando todas fotoactivas bajo luz visible y con un porcentaje de degradación superior al dióxido de titanio puro y los blancos analizados. Los resultados de estos experimentos fotocatalíticos se pueden ver en las FIGURAS 4-13 a 4-16, donde se puede ver claramente el proceso de remoción del tolueno durante los 60 minutos de irradiación. Siendo $\text{TiO}_2\text{-Tb_5 mL_PC_sacarosa}$ al igual que $\text{TiO}_2\text{-Gd_5 mL_PC_sacarosa}$ las muestras más fotoactivas bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$, ver FIGURA 4-13 y 4-15, demostraron poseer una alta capacidad de absorción de luz visible alrededor de los 550 nm en la prueba de absorción de luz UV-Vis en el acápite 4.1.1, en la FIGURA 4-1 del espectro de absorción.

Además, para un mejor análisis de los resultados de fotocatalisis, se analizó la cinética de la reacción dando como resultado que la muestra con mayor constante cinética de las muestras con gadolinio fue $\text{TiO}_2\text{-Gd_5 mL_PC_sacarosa}$ con un valor de $k = 12,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$) y el menor valor fue obtenido a partir del TiO_2 puro, siendo $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$). Los detalles de la cinética de la reacción se encuentran en el ANEXO 2.

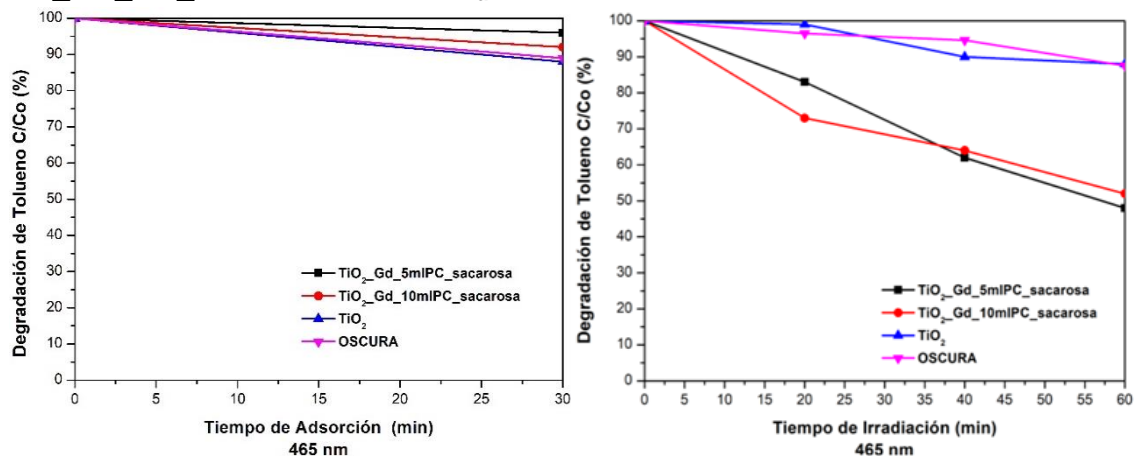
TABLA 4.7. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA TiO₂_Gd_PC_sacarosa

TiO ₂ _Gd_PC_sacarosa (MICROONDA-DIÁLISIS)								
TIEMPO DE ABSORCIÓN								
MUESTRA	TiO ₂ _Gd_PC				TiO ₂		TEST BLANCOS	
LED (nm.)	465		415		465	415	OSCURA	465
Vol. Gd-Cd	5 ml.	10 ml.	5 ml.	10 ml.				
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,96	0,92	0,87	0,93	0,88	0,94	0,89	0,87
TIEMPO DE IRRADIACIÓN								
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,83	0,73	0,56	0,75	0,99	0,96	0,97	0,90
40	0,62	0,64	0,31	0,60	0,90	0,86	0,95	0,89
60	0,48	0,52	0,17	0,44	0,88	0,81	0,88	0,87
PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	52%	48%	83%	56%	12%	19%	12%	13%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-13. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO₂_Gd_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm.

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

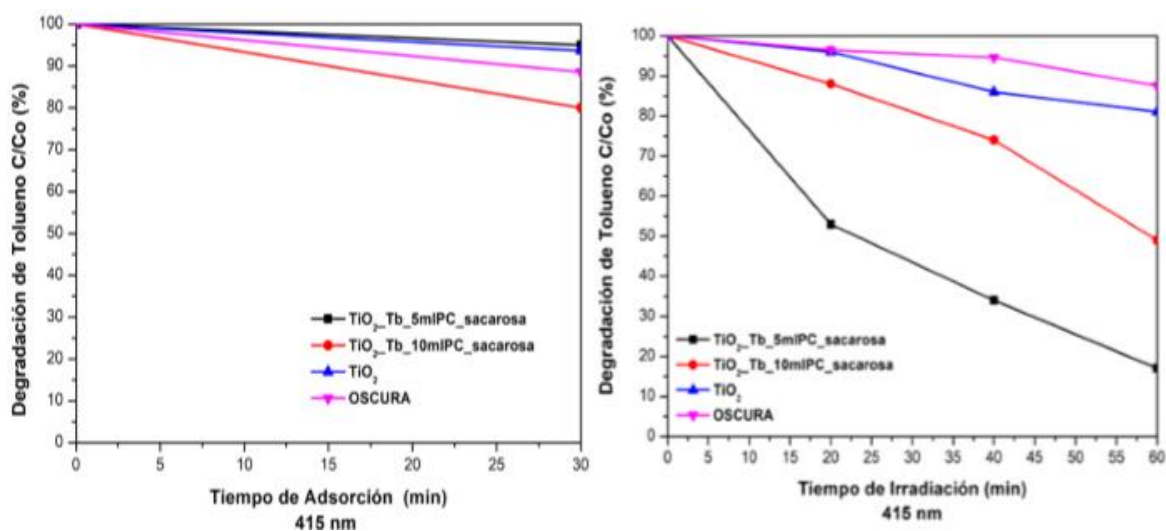
FIGURA 4-14. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO₂_Gd_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465$ nm.

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 4.8. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA TiO₂_Tb_PC_sacarosa

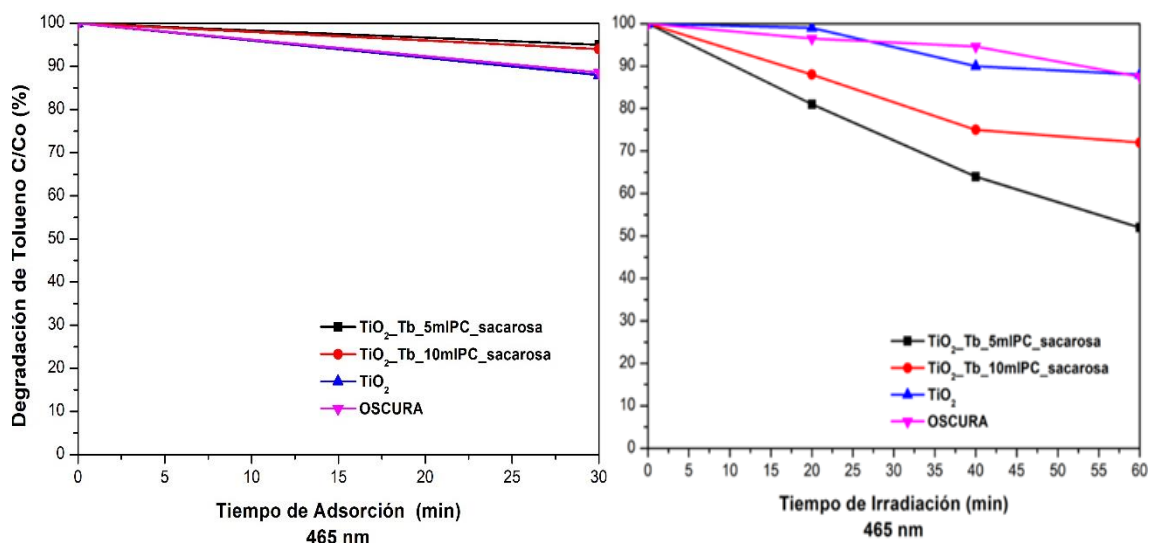
TiO ₂ _Tb_PC_sacarosa (MICROONDA-DIÁLISIS)								
TIEMPO DE ABSORCIÓN								
MUESTRA	TiO ₂ _Tb_PC				TiO ₂		TEST BLANCOS	
LED (nm.)	465		415		465	415	OSCURA	465
Vol. Gd-Cd	5 ml.	10 ml.	5 ml.	10 ml.				
Tiempo	5 ml.	10 ml.	5 ml.	10 ml.				
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,95	0,94	0,95	0,80	0,88	0,94	0,89	0,87
TIEMPO DE IRRADIACIÓN								
0	1,00	1,00	1,00	1	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,81	0,88	0,53	0,88	0,99	0,96	0,97	0,90
40	0,64	0,75	0,34	0,74	0,90	0,86	0,95	0,89
60	0,52	0,72	0,17	0,49	0,88	0,81	0,88	0,87
PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	48%	28%	83%	51%	12%	19%	12%	13%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-15. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO₂_Tb_PC_sacarosa BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415$ nm.

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-16. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR $\text{TiO}_2\text{-Tb_PC_sacarosa}$ BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$.



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

4.2.5 FOTOACTIVIDAD DE PC (ÁCIDO CÍTRICO) DECORADOS CON LANTÁNIDOS (GADOLINIO O TERBIO)

En las TABLAS 4.9 y 4.10 los fotocatalizadores que registraron un mayor porcentaje de degradación de tolueno fueron $\text{TiO}_2\text{-Gd_5 mL_PC_cítrico}$, $\text{TiO}_2\text{-Tb_5 mL_PC_cítrico}$ con 65% y 63%, respectivamente bajo luz visible (465 nm). Siendo los más altos valores de eficiencia en la degradación de tolueno detectado bajo una longitud de onda alta como es 465 nm. Se calcula que las muestras fueron 5 veces más fotoactivas bajo luz visible que el dióxido de titanio puro y 6 veces más eficientes al validarlas con la muestra oscura como blanco ver FIGURAS 4-17 a 4-20.

Todas las muestras fueron analizadas después de 30 minutos de adsorción y 60 de irradiación, resultando todas fotoactivas bajo luz visible y con un porcentaje de degradación superior al dióxido de titanio puro y los blancos analizados.

De igual manera para un mejor análisis de los resultados se midió la cinética de la reacción, ver ANEXO 2, donde el mayor valor de k para las muestras sintetizadas a partir de ácido cítrico fue con $\text{TiO}_2\text{-Gd_5 mL_PC_cítrico}$ con un valor de $k = 29,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ y $k = 17,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bajo $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$.

Las muestras $\text{TiO}_2\text{-Gd}_5\text{ mLPC}_\text{cítrico}$ y $\text{TiO}_2\text{-Tb}_5\text{ mLPC}_\text{cítrico}$ obtuvieron la menor tasa de recombinación que fue medida en el análisis de fotoluminiscencia en el acápite 4.1.1.2 Espectroscopía de fotoluminiscencia. Lo que puede ser un factor determinante de su eficiencia en la remoción de tolueno bajo luz visible. El proceso de degradación de tolueno mediante $\text{TiO}_2\text{-Tb}_5\text{ mLPC}_\text{cítrico}$ se puede observar en las FIGURAS 4-19 y 4-20, donde una vez más se comprueba que las muestras más fotoactivas son aquellas que poseen la cantidad mínima de puntos de carbono sobre la superficie del semiconductor, siendo así $\text{TiO}_2\text{-Tb}_5\text{ mLPC}_\text{cítrico}$ la muestra más eficiente en la degradación del tolueno.

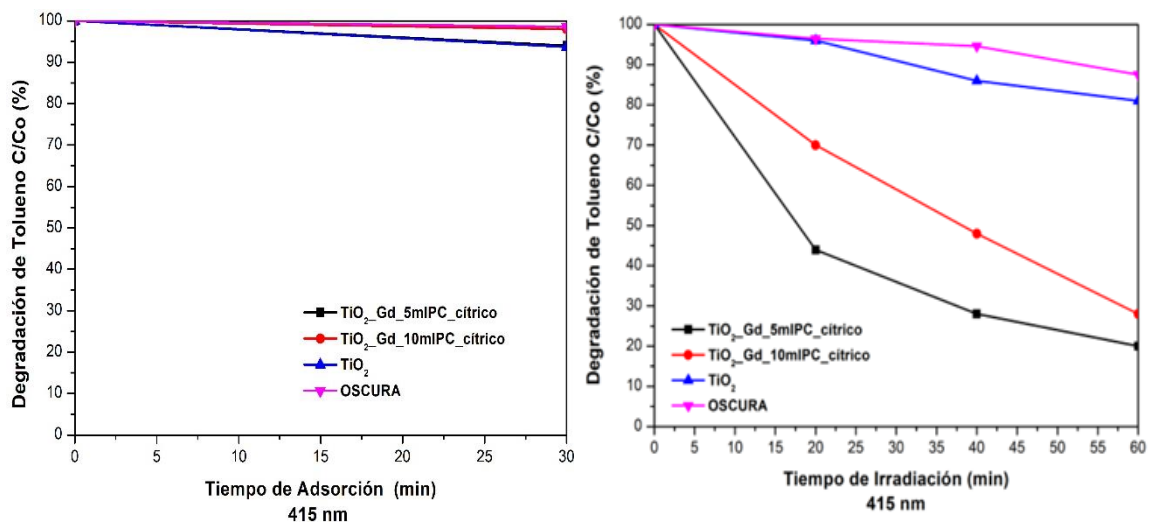
En todos los casos del último literal 4.2.4 la fotoactividad de PC de sacarosa y de ácido cítrico fue incrementada al incorporarse lantánidos como gadolinio o terbio, esto es posible porque permitieron absorber mayor cantidad de luz, capaz de excitar un mayor número de electrones para que se produzca el proceso del par electrón hueco, generando mayor cantidad de radicales hidroxilo, superoxidantes para los compuestos orgánicos volátiles.

TABLA 4.9. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA $\text{TiO}_2\text{-Gd}_5\text{ mLPC}_\text{cítrico}$

TiO ₂ -Gd-PC-ÁCIDO CÍTRICO								
TIEMPO DE ABSORCIÓN								
MUESTRA	TiO ₂ -Gd-PC				TiO ₂		TEST BLANCOS	
LED (nm.)	465		415		465	415	OSCURA	465
Vol. Gd-Cd	5 ml	10 ml	5 ml	10 ml				
Tiempo	5 ml	10 ml	5 ml	10 ml	465	415	OSCURA	465
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,94	0,93	0,94	0,98	0,90	0,94	0,99	0,87
TIEMPO DE IRRADIACIÓN								
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,76	0,78	0,44	0,70	0,98	0,96	0,97	0,90
40	0,54	0,67	0,28	0,48	0,96	0,86	0,95	0,89
60	0,35	0,55	0,20	0,28	0,95	0,81	0,88	0,87
PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	65%	45%	80%	72%	12%	19%	12%	13%

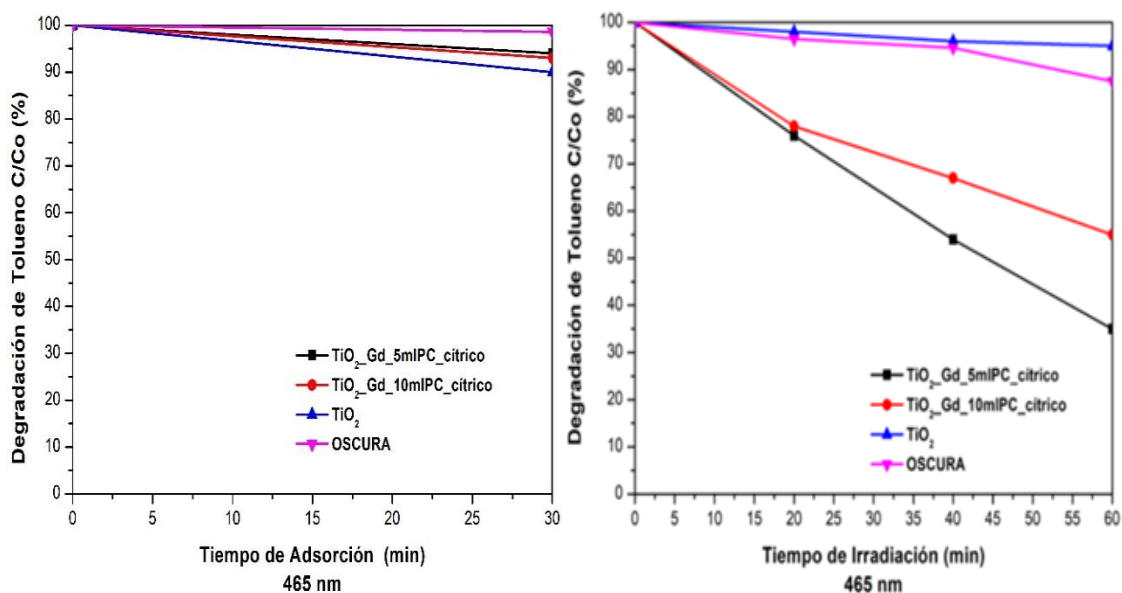
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-17. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR $\text{TiO}_2\text{-Gd_PC_cítrico}$ BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$.



ELABORADO POR: Narváz Mejía Jessica

FIGURA 4-18. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR $\text{TiO}_2\text{-Gd_PC_cítrico}$ BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$.

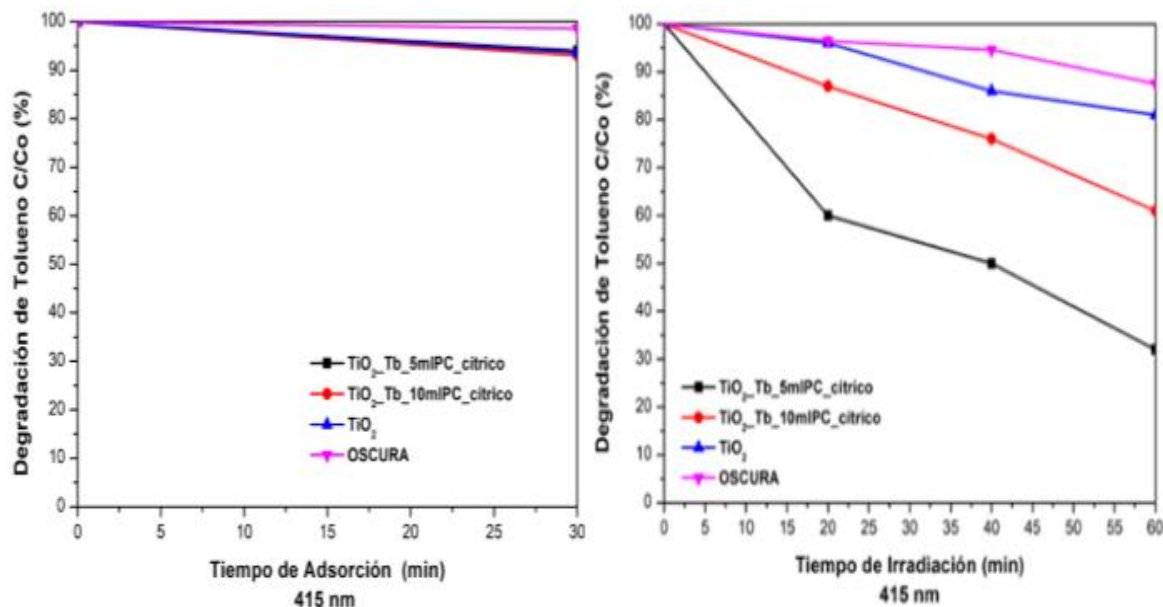


ELABORADO POR: Narváz Mejía Jessica

TABLA 4.10. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA TiO₂_Tb_PC_cítrico

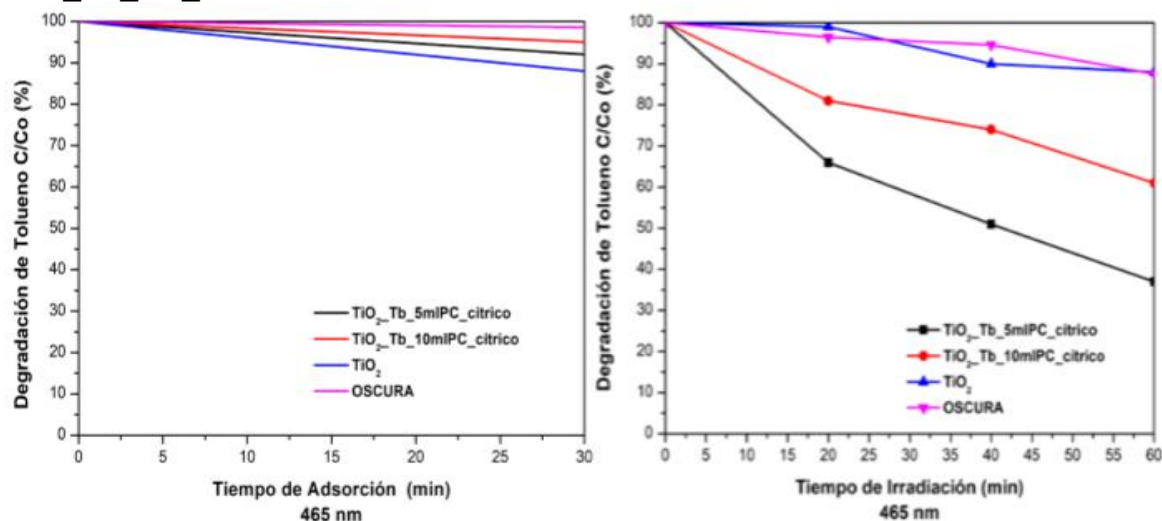
TiO ₂ _Tb_PC_ÁCIDO CÍTRICO								
TIEMPO DE ABSORCIÓN								
MUESTRA	TiO ₂ _Tb_PC				TiO ₂		TEST BLANCOS	
LED (nm.)	465		415		465	415	OSCURA	465
Vol. Gd-Cd	5 ml.	10 ml.	5 ml.	10 ml.				
Tiempo								
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30	0,92	0,95	0,94	0,93	0,88	0,94	0,986	0,967
TIEMPO DE IRRADIACIÓN								
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
20	0,66	0,81	0,60	0,87	0,99	0,96	0,97	0,90
40	0,51	0,74	0,50	0,76	0,90	0,86	0,95	0,89
60	0,37	0,61	0,32	0,61	0,88	0,81	0,88	0,87
PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	63%	39%	68%	39%	12%	19%	12%	13%

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-19. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO₂_Tb_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$.

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 4-20. DEGRADACIÓN DEL TOLUENO BAJO LUZ VISIBLE POR TiO₂_Tb_PC_cítrico BAJO $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

4.3 TEST DE ESTABILIDAD

En la TABLA 4-11 se muestran los resultados de los fotocatalizadores después de 4 ciclos y su porcentaje de degradación respectivo. Para comprobar la eficiencia de las muestras en la degradación del tolueno luego de varios ciclos de irradiación. Cada ciclo estuvo conformado de 30 minutos de adsorción y 60 minutos de irradiación.

TABLA 4.11. TEST DE ESTABILIDAD DE LAS MEJORES MUESTRAS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$.

TEST DE ESTABILIDAD EN LA DEGRADACIÓN DE TOLUENO					
MUESTRA	1° CICLO (%)	2° CICLO (%)	3° CICLO (%)	4° CICLO (%)	TOTAL (%)
TiO ₂ _Gd/PC_sacarosa	52,0	51,0	51,0	49,0	50,8
TiO ₂ _Tb/PC_sacarosa	48,0	46,0	47,0	42,0	45,8
TiO ₂ _Gd/PC_cítrico	65,0	64,0	58,0	62,0	62,3
TiO ₂ _Tb/PC_cítrico	63,0	62,0	63,0	60,0	62,0

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

Se observó que las muestras son estables hasta 4 ciclos es decir, pueden seguir degradando contaminantes o tolueno, como en este caso, después de 6 horas con una variación de su eficiencia de menos del 2 % para todos los casos.

A futuro podrían ser fotocatalizadores muy rentables si se los usa a nivel industrial, por su alta capacidad fotocatalítica y por su estabilidad química.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- El método de hidrólisis resultó ser satisfactorio para la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 . Todas las muestras presentaron principalmente fase anatasa dentro de su estructura cristalina, con morfología esférica y uniforme.
- Esta investigación demuestra que existe un método simple para la síntesis puntos de carbono (PC), a partir de los dos precursores usados, sacarosa y ácido cítrico, con la capacidad de mejorar la actividad fotocatalítica bajo luz visible del dióxido de titanio (TiO_2).
- El método hidrotermal usado para la deposición de puntos de carbono y lantánidos (Gadolinio y Terbio) sobre el semiconductor, resultó ser el más eficiente, y fue validado mediante el uso de los fotocatalizadores en experimentos fotocatalíticos para la degradación del tolueno bajo luz visible, donde los Gd_PC y Tb_PC que fueron depositados mediante el método hidrotermal tuvieron un mayor porcentaje de degradación de tolueno con respecto a las muestras que usaron mezcla-adsorción como método de deposición.
- Los mejores resultados de las propiedades ópticas de las muestras más fotoactivas se correlacionan entre sí, con los resultados obtenidos en los experimentos fotocatalíticos en la degradación del tolueno, demostrándose así que los puntos de carbono con lantánidos incrementan la capacidad de absorber luz en el espectro visible del semiconductor y promueven el aumento de la transferencia de los electrones (e^-) y huecos (h^+), evitando la recombinación y estimulando las reacciones fotocatalíticas.
- El método de síntesis vía microonda y con diálisis resultó ser idóneo para la síntesis de puntos de carbono debido a que permite controlar el tamaño de partícula con el uso de una membrana dialítica específica para obtener puntos de carbono

más pequeños capaces de absorber longitudes de onda más larga y eliminar las aglomeraciones.

- Para la caracterización de los nuevos compuestos obtenidos se realizó varias pruebas Microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), microscopio electrónico de transmisión (TEM), que demuestran que la forma cristalina del dióxido de titanio es anatasa, durante todo el proceso de síntesis y de deposición de puntos de carbono junto a los lantánidos.
- Las celdas unitarias de los diferentes fotocatalizadores sintetizados fueron similares, lo cual permite concluir, que los cationes de los lantánidos no se introdujeron en la matriz del dióxido de titanio (TiO_2), al contrario, se incorporaron en la superficie del mismo y mejoraron la actividad fotocatalítica del semiconductor por el incremento en su capacidad de remoción del tolueno.
- Las muestras que demostraron un mayor porcentaje de degradación de tolueno en fase gaseosa son $\text{TiO}_2\text{-Gd}_5\text{ mL_PC_citríco}$, $\text{TiO}_2\text{-Tb}_5\text{ mL_PC_citríco}$ con el 65% y 63%, respectivamente bajo luz visible (LEDs, $\lambda_{\text{máx}} = 465\text{ nm}$) con sus correspondientes constantes cinéticas de pseudo-primer orden que fueron $17,46 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ y $16,2 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ respectivamente. Además, $\text{TiO}_2\text{-Gd}_5\text{ mL_PC_sacarosa}$, $\text{TiO}_2\text{-Tb}_{10}\text{ mL_PC_sacarosa}$ tuvieron un porcentaje de degradación de tolueno del 83% bajo LEDs, $\lambda_{\text{máx}} = 415\text{ nm}$ y su constante cinética fue $12,4 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$. Todas las muestras fueron analizadas después de 30 minutos de adsorción y 60 minutos de irradiación.
- Los puntos de carbono pueden actuar como un depósito de electrones para atrapar electrones emitidos a partir de partículas semiconductoras y así reducir la recombinación de agujero y electrones, aumentando la capacidad fotocatalítica del semiconductor, estos resultados se pudieron ver en los análisis de fotoluminiscencia, donde las muestras que contenían puntos de carbono tenían una tendencia de recombinación menor a las del dióxido de titanio puro (TiO_2).
- Se puede observar que el incremento de puntos cuánticos de carbono con lantánidos mejora en una relación de 6 a 1 la eficiencia de la degradación fotocatalítica del tolueno.

- La fotodegradación del tolueno aumentó cuando el volumen de los puntos de carbono fue menor, por lo que las mejores muestras fueron cuando se depositó tan solo 5 mL de puntos de carbono.
- El test de estabilidad demostró que los nuevos fotocatalizadores son estables hasta 4 ciclos es decir, pueden seguir degradando tolueno, después de 6 horas con una variación de su eficiencia de menos del 2 % para todos los casos.

5.2 RECOMENDACIONES

- Para posteriores investigaciones realizar un análisis BET para evaluar la correlación entre el área superficial de los puntos de carbono y los defectos del cristal en la actividad fotocatalítica.
- Realizar los mismos experimentos fotocatalíticos para la degradación de otros compuestos orgánicos volátiles y generar una matriz que permita evaluar su eficiencia y estabilidad.
- En futuras investigaciones medir el campo cuántico de los puntos de carbono sintetizados a partir de los distintos precursores para poder tener una idea de la capacidad de confinamiento cuántico.
- Se requiere realizar más investigación acerca de la capacidad de conversión de la luz que tienen los PC con el fin de aprovecharla en el mejoramiento fotocatalítico de los semiconductores.
- Es necesario investigar más profundamente la degradación del tolueno y otros COV's, tanto en ambientes cerrados como al aire libre para medir su eficiencia bajo luz solar, además de estudiar la cadena de degradación de los mismos y conocer si no se producen otro tipo de contaminantes secundarios a partir de los intermediarios en la reacción.
- Es necesario verificar que la membrana se encuentre en buen estado y dejar enfriar las muestras luego del proceso de síntesis vía microonda para no dañar el material sensible de la misma.

BIBLIOGRAFÍA

- Ângelo, J., Magalhães, P., Andrade, L., & Mendes, A. (2016). Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Applied Surface Science*, 387, 183-189. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.101>
- Arellano, P. (2017). *Preparación, caracterización y aplicación de nanopartículas de TiO₂ dopado con metales de tierras raras para la degradación de fenol en aguas sintéticas bajo luz visible*. (Ingeniería Ambiental), Polytechnic National School. Retrieved from <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/17465/1/CD-7964.pdf>
- Bajorowicz, B., Nadolna, J., Lisowski, W., Klimczuk, T., & Zaleska-Medynska, A. (2017). The effects of bifunctional linker and reflux time on the surface properties and photocatalytic activity of CdTe quantum dots decorated KTaO₃ composite photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 452-464. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.027>
- Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726-6744. doi: 10.1002/anie.200906623
- Binjie Zheng, Y. C., Pingjian Li, Zegao Wang, Bingqiang Cao, Fei Qi, Jinbo Liu., & Zhang, Zhiwen Q. a. W. (2016). Ultrafast ammonia-driven, microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots and their optical properties. *Nanophotonics*. doi: 10.1515
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., & Wang, S. (2017). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 310, Part 2, 537-559. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- Cayuela, A., Soriano, M. L., & Valcárcel, M. (2015). Photoluminescent carbon dot sensor for carboxylated multiwalled carbon nanotube detection in river water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, Part A, 596-601. doi: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.102>
- Constitución de la República del Ecuador. (2008, Octubre 20). *Consultorio Jurídico*. Retrieved from http://www.oas.org/juridico/pdfs/mesicic4_ecu_const.PDF
- Coto García, A. M. (2012). Síntesis y solubilización de puntos cuánticos su aplicación en el desarrollo de sus propiedades de sensores químicos luminiscentes. http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/12623/2/TD_AnaMari_aCotoGarcia.pdf

- Cybula, A., Priebe, J. B., Pohl, M.-M., Sobczak, J. W., Schneider, M., Zielińska-Jurek, A., . . . Zaleska, A. (2014). The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of Au/Pd nanoparticles supported on TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153, 202-211. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.042>
- Chen, P., Wang, F., Chen, Z.-F., Zhang, Q., Su, Y., Shen, L., . . . Liu, G. (2017). Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO₂/carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 250-259. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.040>
- De, B., & Karak, N. (2013). A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Advances*, 3(22), 8286-8290. doi: 10.1039/C3RA00088E
- Dhenadhayalan, N., Lin, K.-C., Suresh, R., & Ramamurthy, P. (2016). Unravelling the Multiple Emissive States in Citric-Acid-Derived Carbon Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(2), 1252-1261. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08516
- Dolai, S., Bhunia, S. K., & Jelinek, R. (2017). Carbon-dot-aerogel sensor for aromatic volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 607-613. doi: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.124>
- Du, F., Yuan, J., Zhang, M., Li, J., Zhou, Z., Li, Z., . . . Shao, Q. (2014). Nitrogen-doped carbon dots with heterogeneous multi-layered structures. *RSC Advances*, 4(71), 37536-37541. doi: 10.1039/C4RA06818A
- Du, F., Zhang, L., Zhang, L., Zhang, M., Gong, A., Tan, Y., . . . Zou, S. (2017). Engineered gadolinium-doped carbon dots for magnetic resonance imaging-guided radiotherapy of tumors. *Biomaterials*, 121, 109-120. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.07.008>
- F.G, C. F. (2015). Contaminación del agua. http://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema4%20%5BModo%20de%20compatibilidad%5D.pdf
- Ferrari-Lima, A. M., de Souza, R. P., Mendes, S. S., Marques, R. G., Gimenes, M. L., & Fernandes-Machado, N. R. C. (2015). Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catalysis Today*, 241, Part A, 40-46. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.042>
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Gholinejad, M., Najera, C., Hamed, F., Seyedhamzeh, M., Bahrami, M., & Kompany-Zareh, M. Green synthesis of carbon quantum dots from vanillin for modification of magnetite nanoparticles and formation of palladium nanoparticles: Efficient catalyst for Suzuki reaction. *Tetrahedron*. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.014>
- Gnanasekaran, L., Hemamalini, R., & Ravichandran, K. (2015). Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 589-594. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.002>
- Gołębiewska, A., Lisowski, W., Jarek, M., Nowaczyk, G., Zielińska-Jurek, A., & Zaleska, A. (2014). Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles. *Applied Surface Science*, 317, 1131-1142. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.039>
- Gong, N., Wang, H., Li, S., Deng, Y., Chen, X. a., Ye, L., & Gu, W. (2014). Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Gadolinium-Doped Green Luminescent Carbon Dots as a Bimodal Nanoprobe. *Langmuir*, 30(36), 10933-10939. doi: 10.1021/la502705g
- 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.048>
- Gras, M., Papaiconomou, N., Chainet, E., Tedjar, F., & Billard, I. (2017). Separation of cerium(III) from lanthanum(III), neodymium(III) and praseodymium(III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 178, 169-177. doi: <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.035>
- Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Jiao, S., & Zhu, H. (2013). Bi₂O₃ quantum dots decorated anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {0 0 1} facets on graphene sheets for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 333-341. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.009>
- Hutton, G. A. M., Reuillard, B., Martindale, B. C. M., Caputo, C. A., Lockwood, C. W. J., Butt, J. N., & Reisner, E. (2016). Carbon Dots as Versatile Photosensitizers for Solar-Driven Catalysis with Redox Enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, 138(51), 16722-16730. doi: 10.1021/jacs.6b10146

- Li, J.-Y., Liu, Y., Shu, Q.-W., Liang, J.-M., Zhang, F., Chen, X.-P., . . . Tan, K.-J. (2017). One-Pot Hydrothermal Synthesis of Carbon Dots with Efficient Up- and Down-Converted Photoluminescence for the Sensitive Detection of Morin in a Dual-Readout Assay. *Langmuir*, 33(4), 1043-1050. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b04225
- Li, Y., Zhang, B.-P., Zhao, J.-X., Ge, Z.-H., Zhao, X.-K., & Zou, L. (2013). ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 279, 367-373. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.114>
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758. doi: 10.1021/cr00035a013
- Long, B., Huang, Y., Li, H., Zhao, F., Rui, Z., Liu, Z., . . . Ji, H. (2015). Carbon Dots Sensitized BiOI with Dominant {001} Facets for Superior Photocatalytic Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(51), 12788-12794. doi: 10.1021/acs.iecr.5b02780
- Malankoska, A., Bajorowicz, B., Kobylański, M., Gołabieswska, A., & Zaleska-Medynska, A. (2017). Quantum dots decorated semiconductor nanoparticles: synthesis, characterization and application in photocatalysis -A Review. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- Marcì, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Coluccia, S., García-López, E., Loddo, V., . . . Schiavello, M. (2003). *Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: Comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant* (Vol. 160).
- Martindale, B. C. M., Hutton, G. A. M., Caputo, C. A., Prantl, S., Godin, R., Durrant, J. R., & Reisner, E. (2017). Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon Dots Through Graphitization and Core Nitrogen Doping. *Angewandte Chemie International Edition*, n/a-n/a. doi: 10.1002/anie.201700949
- Martins, N. C. T., Ângelo, J., Girão, A. V., Trindade, T., Andrade, L., & Mendes, A. (2016). N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 67-74. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.016>
- Mejía Franco, E., & Garcés Giraldo, L. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista*, vol. 1, 83-92.
- MERCADO, E. R. A. (2011). Solubilidad de hidrocarburos aromáticos en soluciones acuosas de sales de amonio cuaternario.

- Meza, C. A. (2017). *Determinación de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) en aire ambiente del Distrito Metropolitano de Quito mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama*. (Licenciada en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica), Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Retrieved from <http://repositorio.puce.edu.ec/handle/22000/13799>
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., & Zhao, R. (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43(14), 2229-2246. doi: <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
- Muñoz-Batista, M. J., Kubacka, A., Fontelles-Carceller, O., Tudela, D., & Fernández-García, M. (2016). Surface CuO, Bi₂O₃, and CeO₂ Species Supported in TiO₂-Anatase: Study of Interface Effects in Toluene Photodegradation Quantum Efficiency. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(22), 13934-13945. doi: 10.1021/acsami.6b03081
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87, 209-222. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>
- Nevárez-Martínez, M., Mazierski, P., Kobylański, M., Szczepańska, G., Trykowski, G., Malankowska, A., . . . Zaleska-Medynska, A. (2017). Growth, Structure, and Photocatalytic Properties of Hierarchical V₂O₅-TiO₂ Nanotube Arrays Obtained from the One-step Anodic Oxidation of Ti-V Alloys. *Molecules*, 22(4), 580.
- Ochiai, T., & Fujishima, A. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(4), 247-262. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
- 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>
- OIT, O. I. d. T. (2012). Propiedades de los Hidrocarburos Aromáticos *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*
- 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Prudenciano, A. (2015). Gestión de residuos, eliminación de emisiones de COVS.
- Qu, S., Wang, X., Lu, Q., Liu, X., & Wang, L. (2012). A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots. *Angewandte Chemie*, 124(49), 12381-12384. doi: 10.1002/ange.201206791
- Quality, W. A. (2017). Índice de calidad del aire, ICA.
- Rafaela, V. U. M. (Producer). (2010). Estimación de los compuestos orgánicos volátiles de la vegetación en el Ecuador. Retrieved from <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/2222/1/106048.pdf>
- Sadhanala, H. K., Khatei, J., & Nanda, K. K. (2014). Facile hydrothermal synthesis of carbon nanoparticles and possible application as white light phosphors and catalysts for the reduction of nitrophenol. *RSC Advances*, 4(22), 11481-11485. doi: 10.1039/C3RA47527A
- Saud, P. S., Pant, B., Alam, A.-M., Ghouri, Z. K., Park, M., & Kim, H.-Y. (2015). Carbon quantum dots anchored TiO₂ nanofibers: Effective photocatalyst for waste water treatment. *Ceramics International*, 41(9), 11953-11959. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.007>
- Sidheswaran, M., & Tavlarides, L. L. (2008). Visible Light Photocatalytic Oxidation of Toluene Using a Cerium-Doped Titania Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(10), 3346-3357. doi: 10.1021/ie071276j
- Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., & Chovelon, J.-M. (2009). Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(3), 159-165. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.003>
- Sood, S., Kumar, S., Umar, A., Kaur, A., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2015). TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 193-198. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.164>
- Sun, X., & Lei, Y. (2017). Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 89, 163-180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.001>
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., & Maran, J. P. (2015). Microwave-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1-5. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.031>

- Tian, J., Leng, Y., Zhao, Z., Xia, Y., Sang, Y., Hao, P., . . . Liu, H. (2015). Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. *Nano Energy*, *11*, 419-427. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.025>
- Tuerhong, M., Xu, Y., & Yin, X.-B. (2017). Review on Carbon Dots and Their Applications. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, *45*(1), 139-150. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60990-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60990-8)
- Ullah, R., Sun, H., Ang, H. M., Tadó, M. O., & Wang, S. (2013). Comparative Investigation of Photocatalytic Degradation of Toluene on Nitrogen Doped Ta₂O₅ and Nb₂O₅ Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(9), 3320-3328. doi: 10.1021/ie302326h
- Wang, W., Ni, Y., & Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, *622*, 303-308. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.076>
- Yan, C.-H., Yan, Z.-G., Du, Y.-P., Shen, J., Zhang, C., & Feng, W. (2011). Chapter 251 - Controlled Synthesis and Properties of Rare Earth Nanomaterials. In J.-C. G. B. Karl A. Gschneidner & K. P. Vitalij (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. Volume 41, pp. 275-472): Elsevier.
- Yu, X., Liu, J., Yu, Y., Zuo, S., & Li, B. (2014). Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂ nanosheet composites. *Carbon*, *68*, 718-724. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.053>
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, *5*, 1-13.
- Zhang, H., Zhao, L., Geng, F., Guo, L.-H., Wan, B., & Yang, Y. (2016). Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *180*, 656-662. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.056>
- Zhang, N., Zhang, L., Ruan, Y.-F., Zhao, W.-W., Xu, J.-J., & Chen, H.-Y. (2017). Quantum-dots-based photoelectrochemical bioanalysis highlighted with recent examples. *Biosensors and Bioelectronics*, *94*, 207-218. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.011>
- Zhao, D., Yu, Y., Long, H., & Cao, Y. (2014). Improved photocatalytic activity of self-assemble TiO₂ nanobelts with Au nanoparticles. *Applied Surface Science*, *315*, 247-251. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.128>

- Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, 38(5), 645-654. doi: [http://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](http://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)
- Zhao, W., Dai, J., Liu, F., Bao, J., Wang, Y., Yang, Y., . . . Zhao, D. (2012). Photocatalytic oxidation of indoor toluene: Process risk analysis and influence of relative humidity, photocatalysts, and VUV irradiation. *Science of The Total Environment*, 438(Supplement C), 201-209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.081>
- Zhdanov, V. P. (2017). Nanoparticles in a nanochannel: Van der Waals interaction and diffusion. *Physics Letters A*, 381(34), 2832-2836. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2017.06.048>
- Zheng, H., Wang, Q., Long, Y., Zhang, H., Huang, X., & Zhu, R. (2011). Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway. *Chemical Communications*, 47(38), 10650-10652. doi: 10.1039/C1CC14741B
- Zhvania, M., Japaridze, N., Chilachava, L., Gelazonia, L., & Pochkhidze, N. (2016). Chapter 93 - Chronic Toluene Exposure and the Hippocampal Structure in Adolescent and Adult Brains A2 - Preedy, Victor R *Neuropathology of Drug Addictions and Substance Misuse* (pp. 1012-1021). San Diego: Academic Press.

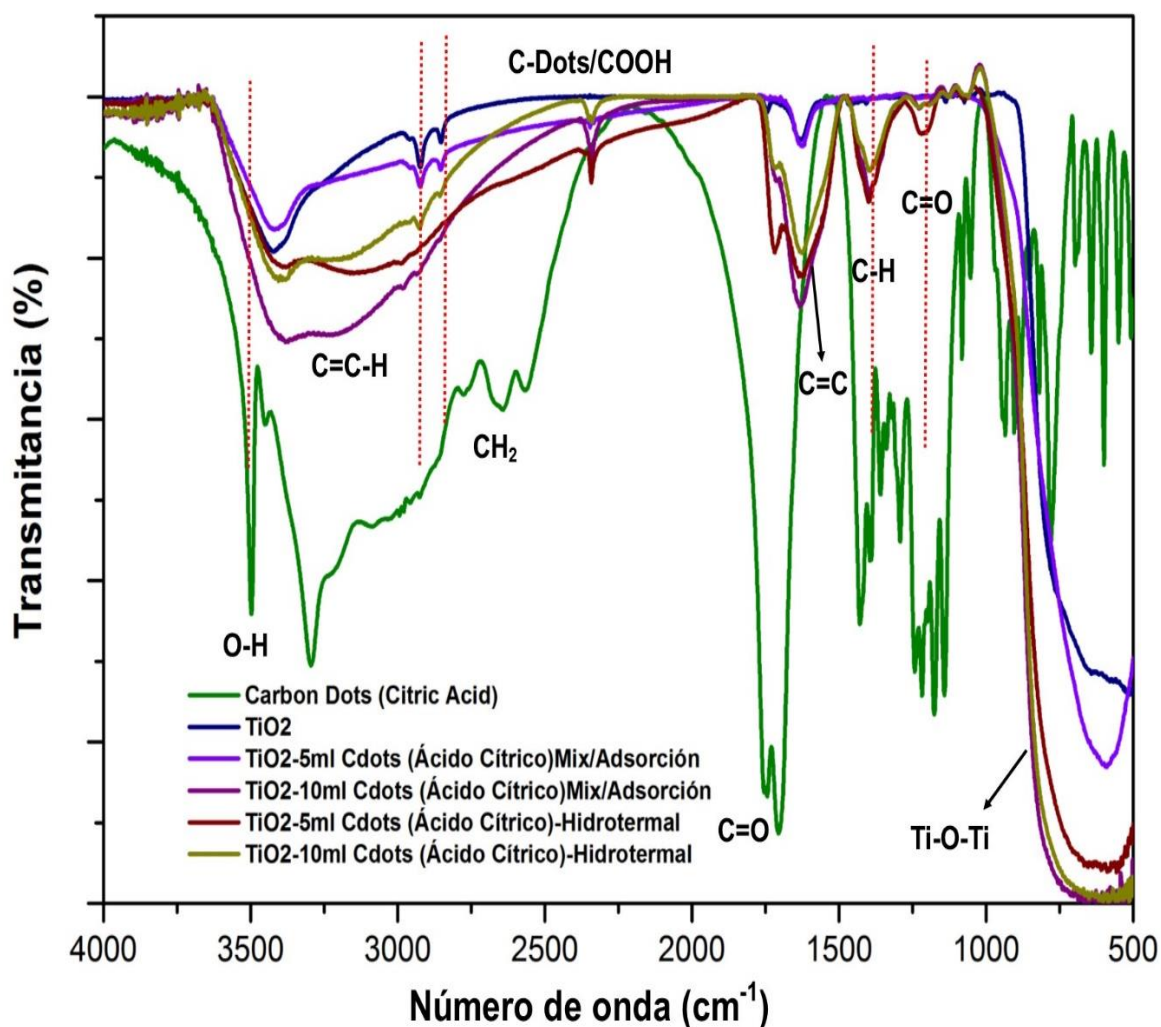
ANEXOS

ANEXOS 1
FTIR DE LOS FOTOCATALIZADORES SINTETIZADOS

6.1 SUPLEMENTO DE LOS ANÁLISIS FTIR REALIZADOS LOS NUEVOS FOTOCATALIZADORES.

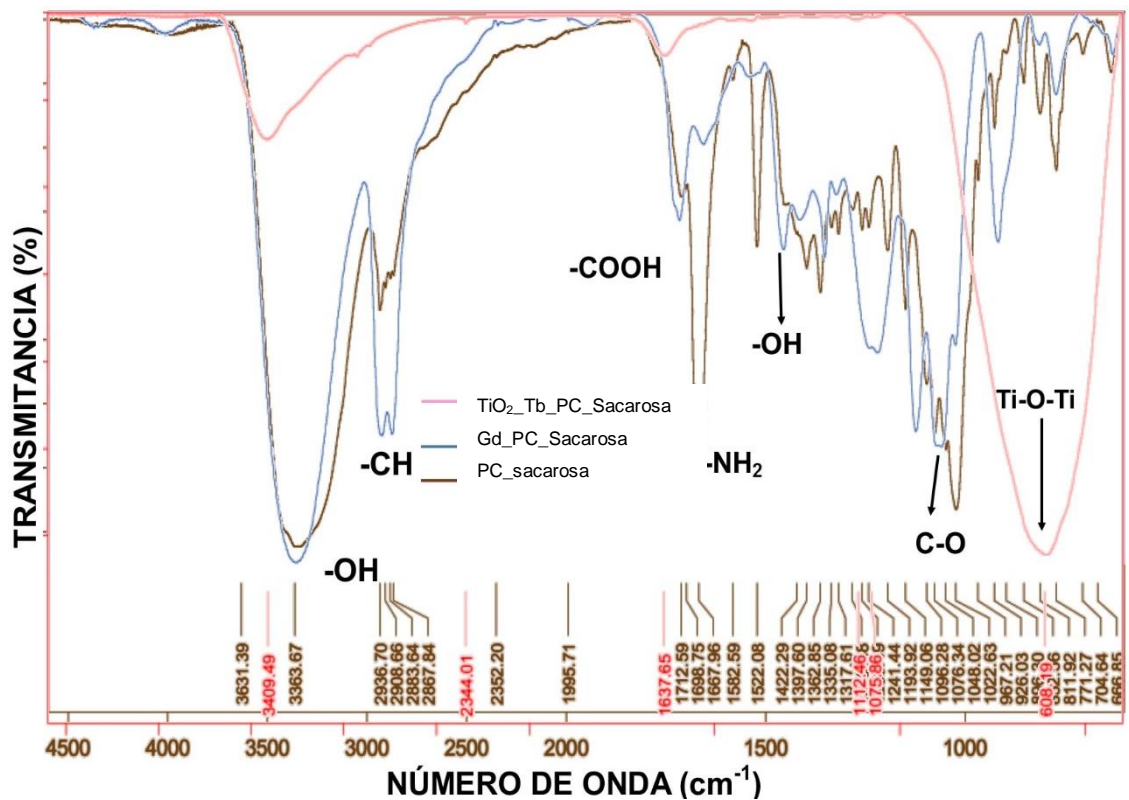
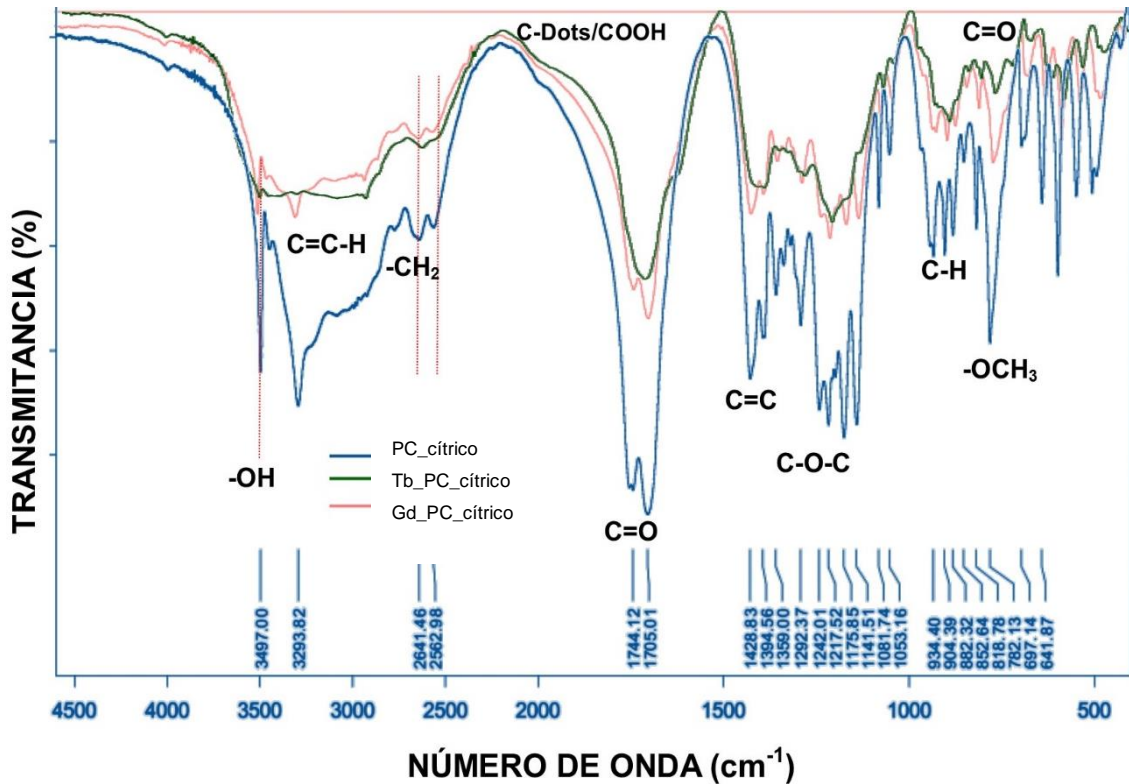
En las siguientes figuras se expone los grupos funcionales formados luego de la síntesis de PC a partir de sacarosa y ácido cítrico, depositados sobre las nanopartículas de dióxido de titanio, mediante mezcla-adsorción e hidrotérmal.

FIGURA 6-1. FTIR DE PUNTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO DEPOSITADOS SOBRE TiO_2 POR DIFERENTES MÉTODOS



ELABORADO POR: Narváz Mejía Jessica

FIGURA 6-2. FTIR DE LOS PUNTOS DE CARBONO, ÁCIDO CÍTRICO Y SACAROSA CON LANTÁNIDOS Y DEPOSITADOS SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO.



ANEXO 2
CINÉTICA DE LA REACCIÓN

6.2 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para encontrar la cinética de la reacción fue necesario encontrar la línea de tendencia de cada reacción que se produjo en el reactor al exponer las diferentes muestras bajo luz visible.

La velocidad de la reacción fue calculada utilizando los datos de concentración de tolueno ($\mu\text{mol/L}$) y de tiempo de irradiación (min). Las muestras fueron tomadas cada 20 minutos.

Como ejemplo de cálculo

Para la TABLA 6.1 con tiempo 20 minutos la reacción tiene una velocidad de:

$$\mathbf{Vel\ reacción}_{40\text{ min}} = \frac{C_o - C_{40}}{\mathbf{Tiempo}}$$

$$\mathbf{Vel\ rea}_{40\text{ min}} = \frac{(200 - 102)\text{mg}}{L} \times \frac{\text{mol}}{92,1381\text{ g}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{10^6\mu\text{mol}}{\text{mol}}$$

$$\mathbf{Vel\ reacción}_{40\text{ min}} = 26,59 \frac{\mu\text{mol}}{L}$$

ANEXO 3
RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE
LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ
VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465$

TABLA 6.1. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂ PURO

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	196,00	0,98	98	0,02	2%	2127,2	2,17
40	188,00	0,94	94	0,06	6%	2040,4	3,26
60	176,00	0,88	88	0,13	12%	1910,2	4,34

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_5 mL_PC ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	132,00	0,66	66	0,42	34%	1432,6	36,90
40	102,00	0,51	51	0,67	49%	1107,0	26,59
60	74,00	0,37	37	0,99	63%	803,1	22,79

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_10 mL_PC ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	156,00	0,78	78	0,25	22%	1693,1	23,88
40	134,00	0,67	67	0,40	33%	1454,3	17,91
60	110,00	0,55	55	0,60	45%	1193,9	16,28

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_5 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	132,00	0,66	66	0,42	34%	1432,6	36,90
40	102,00	0,51	51	0,67	49%	1107,0	26,59
60	74,00	0,37	37	0,99	63%	803,1	22,79

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_10 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	162,00	0,81	81	0,21	19%	1758,2	20,62
40	148,00	0,74	74	0,30	26%	1606,3	14,11
60	122,00	0,61	61	0,49	39%	1324,1	14,11

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.6. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_5 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	166,00	0,83	83	0,19	17%	1801,6	18,45
40	124,00	0,62	62	0,48	38%	1345,8	20,62
60	96,00	0,48	48	0,73	52%	1041,9	18,81

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.7: CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_10 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	146,00	0,73	73	0,31	27%	1584,6	29,30
40	128,00	0,64	64	0,45	36%	1389,2	19,54
60	104,00	0,52	52	0,65	48%	1128,7	17,37

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.8. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_5 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	162,00	0,81	81	0,21	19%	1758,2	20,62
40	128,00	0,64	64	0,45	36%	1389,2	19,54
60	104,00	0,52	52	0,65	48%	1128,7	17,37

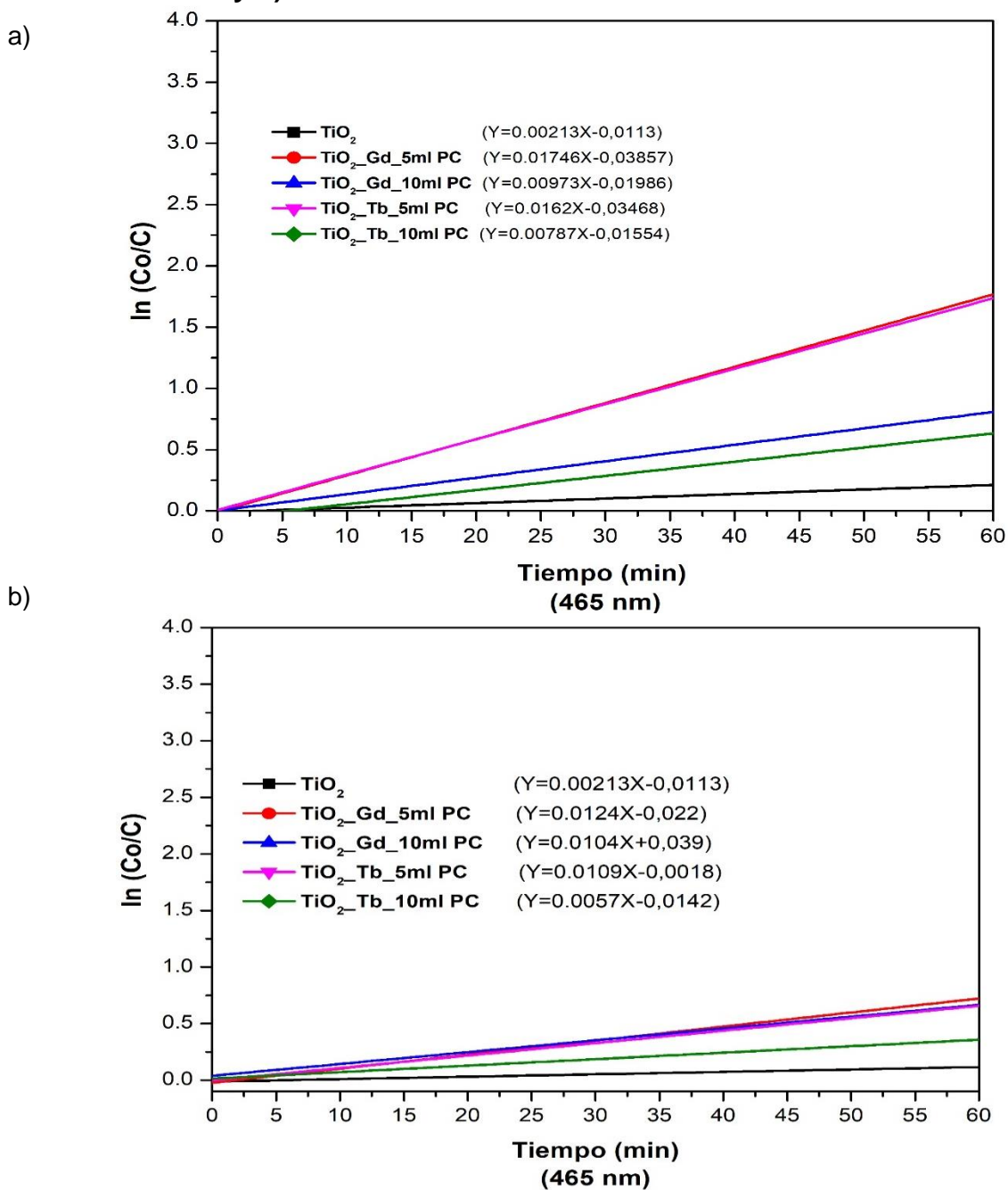
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.9. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_10 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	176,00	0,88	88	0,13	12%	1910,2	13,02
40	150,00	0,75	75	0,29	25%	1628,0	13,57
60	144,00	0,72	72	0,33	28%	1562,9	10,13

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 6-3. RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 465 \text{ nm}$ a) ÁCIDO CÍTRICO y b) SACAROSA



ELABORADO POR: Narvéez Mejía Jessica

ANEXO 4
RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE
LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ
VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415$

TABLA 6.10. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂ PURO

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	172,00	0,86	86	0,15	14%	1866,8	15,19
40	172,00	0,86	86	0,15	14%	1866,8	7,60
60	162,00	0,81	81	0,21	19%	1758,2	6,87

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.11. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_5 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	88,00	0,44	44	0,82	56%	955,1	60,78
40	56,00	0,28	28	1,27	72%	607,8	39,07
60	40,00	0,20	20	1,61	80%	434,1	28,94

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.12. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_10 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	140,00	0,70	70	0,36	30%	1519,5	32,56
40	96,00	0,48	48	0,73	52%	1041,9	28,22
60	56,00	0,28	28	1,27	72%	607,8	26,05

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.13. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_5 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	120,00	0,60	60	0,51	40%	1302,4	43,41
40	100,00	0,50	50	0,69	50%	1085,3	27,13
60	64,00	0,32	32	1,14	68%	694,6	24,60

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.14. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_10 mL_PC_ácido cítrico

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	174,00	0,87	87	0,14	13%	1888,5	14,11
40	152,00	0,76	76	0,27	24%	1649,7	13,02
60	122,00	0,61	61	0,49	39%	1324,1	14,11

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.15. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_5 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	112,00	0,56	56	0,58	44%	1215,6	47,75
40	62,00	0,31	31	1,17	69%	672,9	37,44
60	34,00	0,17	17	1,77	83%	369,0	30,03

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.16. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Gd_10 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	150,00	0,75	75	0,29	25%	1628,0	27,13
40	120,00	0,60	60	0,51	40%	1302,4	21,71
60	88,00	0,44	44	0,82	56%	955,1	20,26

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

TABLA 6.17. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_5 mL_PC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	106,00	0,53	53	0,63	47%	1150,4	51,01
40	68,00	0,34	34	1,08	66%	738,0	35,82
60	34,00	0,17	17	1,77	83%	369,0	30,03

ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

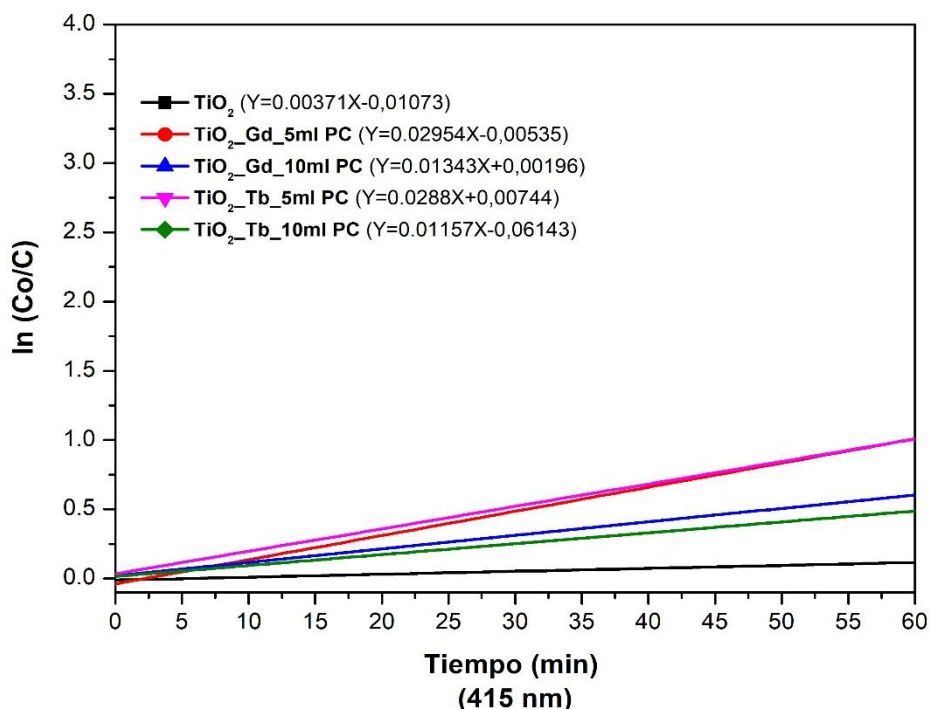
TABLA 6.18. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA MUESTRA DE TiO₂_Tb_10 mLPC_sacarosa

Tiempo (min)	Concentración de Tolueno (mg.L ⁻¹)	C/Co	C/Co (%)	ln(Co/C)	(%)	μmol.L ⁻¹	Tasa de reacción (μmol.L ⁻¹ . Min ⁻¹)
0	200,00	1,00	100	0,00	0%	2170,7	0,00
20	176,00	0,88	88	0,13	12%	1910,2	13,02
40	148,00	0,74	74	0,30	26%	1606,3	14,11
60	98,00	0,49	49	0,71	51%	1063,6	18,45

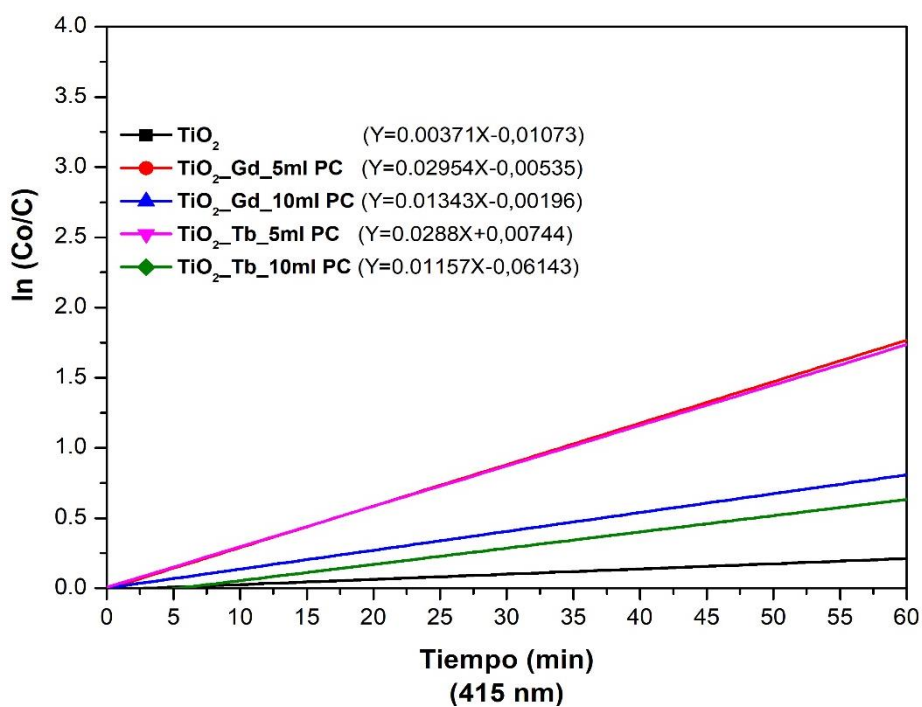
ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica

FIGURA 6-4. RESULTADOS DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS BAJO LUZ VISIBLE $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$ a) ÁCIDO CÍTRICO y b) SACAROSA

a)



b)



ELABORADO POR: Narváez Mejía Jessica