

Escuela Politécnica Nacional

Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental

**ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE NANOTUBOS DE TiO₂ CON
PUNTOS CUÁNTICOS CuInS₂ EN SU ESTRUCTURA COMO FOTO-
CATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL EN
SOLUCIÓN ACUOSA.**

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

**Yhann Poul Cortez Sandoval
Correo: ypcortez@hotmail.com**

**Directora: Msc. María Cristina Torres Guerrón
Correo: maria.torresg@epn.edu.ec**

Quito, 8 de noviembre del 2018

DECLARACIÓN

Yo Yhann Poul Cortez Sandoval, declaro 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.

YHANN POUL CORTEZ SANDOVAL

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Yhann Poul Cortez Sandoval, bajo mi supervisión.

MSC. MARÍA CRISTINA TORRES GUERRÓN
DIRECTORA DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Politécnica Nacional por brindarme una excelente formación académica y por auspiciar este proyecto.

A mis profesores que guiaron mi formación académica, a mis compañeros que hicieron del tiempo en la universidad algo especial.

A la Oficina de Programas y Servicios Internacionales de la Escuela Politécnica Nacional por guiarme y apoyarme a lo largo de mi estadía de investigación.

A la Universidad de Gdansk en Polonia, Adriana Zaleska por la oportunidad brindada y por abrir el espacio para poder trabajar en su proyecto y en su laboratorio, a Marek Kobylanski por su apoyo y guía en todo momento, y finalmente a Stoyana Peneva por haberme brindado una amistad verdadera a lo largo del desarrollo de esta proyecto.

A María Cristina Torres, María Belén Aldás, Luis Jaramillo, profesores de la Unidad de Titulación que me han brindado todo su apoyo para superar obstáculos.

Especialmente, a María Cristina Torres por brindarme su confianza, guía y respaldo en ésta etapa final de mi carrera universitaria.

DEDICATORIA

A Dios, a mi familia y a mis amigos por que junto a ellos no existen los momentos oscuros.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	I
CERTIFICACIÓN	II
AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIA.....	IV
CONTENIDO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
SIGLAS	XI
RESUMEN	I
PRESENTACIÓN.....	II
CAPÍTULO I	0
1 INTRODUCCIÓN	0
1.1 ANTECEDENTES	0
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.3 ALCANCE	3
1.4 JUSTIFICACIÓN	4
CAPÍTULO II	5
2 MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	5
2.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS	7
2.2.1 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	8
2.2.2 PROBLEMÁTICA.....	10
2.2.3 TOXICIDAD Y PERSISTENCIA.....	11
2.2.4 FENOL	13
2.3 FOTOCATÁLISIS	15
2.3.1 ESTRUCTURA DE BANDAS.....	16
2.3.2 DOPAJE.....	18

2.3.3 ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA	19
2.3.4 DIÓXIDO DE TITANIO “TiO ₂ ”	21
2.4 PUNTOS CUÁNTICOS	23
2.4.1 ESTRUCTURA	24
2.4.2 PROPIEDADES	25
2.4.3 CONFINAMIENTO CUÁNTICO	26
2.4.4 APLICACIONES	27
2.4.5 PUNTO CUÁNTICO “CuInS ₂ ”	28
2.4.6 ANÁLISIS DE LA BANDA PROHIBIDA DEL FOTOCATALIZADOR	30
2.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	31
2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	31
2.5.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.....	31
2.5.3 ESPECTROFOTOMETRÍA (UV-Vis)	32
CAPÍTULO III	33
3 METODOLOGÍA.....	33
3.1. OBTENCIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂ DECORADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS CuInS ₂	33
3.1.1 OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE TiO ₂	33
3.1.2 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS CuInS ₂	35
3.1.3 ADICIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS “CuInS ₂ ” A ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE “TiO ₂ ”	36
3.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂ DECORADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS CuInS ₂	37
3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA SINTÉTICA DE FENOL.....	38
3.3. EFICIENCIA DE FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL.....	39
3.3.1. ENSAYO DE FOTOCATALÍTICO DE DEGRADACIÓN DE FENOL CON NANOTUBOS DE TiO ₂	39
3.3.2 ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FENOL EN HPLC.....	41
3.4 IMPLICACIONES AMBIENTALES DE TiO ₂ -CuInS ₂ COMO FOTOCATALIZADOR	41
3.4.1 APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA ECUATORIANA.....	42

3.4.2 ANÁLISIS DE COSTOS.....	44
CAPÍTULO IV.....	45
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TiO ₂ -CuInS ₂	45
4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM.....	45
4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS CuInS ₂	49
4.1.3 FOTOLUMINISCENCIA.....	50
4.1.4 ESPECTROFOTOMETRÍA (UV-Vis).....	51
4.2 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE FOTO-DEGRADACIÓN PARA CADA MUESTRA TiO ₂ Y TiO ₂ -CuInS ₂	52
4.3 COMPARACIÓN DE LAS EFICIENCIAS DE FOTO-DEGRADACIÓN DE LOS NANOTUBOS CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS EN SU ESTRUCTURA.....	54
4.4 CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE PUNTOS CUÁNTICOS.....	55
4.5 IMPLICACIONES AMBIENTALES.....	58
4.5.1 APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA ECUATORIANA.....	58
4.5.2 ANÁLISIS ECONÓMICO.....	61
CAPÍTULO V.....	66
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
5.1 CONCLUSIONES.....	66
5.2 RECOMENDACIONES.....	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
ANEXOS.....	77
ANEXO 1 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FENOL.....	79
ANEXO 2 RESPALDO VISUAL.....	81
IMÁGENES SEM.....	82
FOTOGRAFÍAS.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL FENOL	14
FIGURA 2.2 DISTRIBUCION ESPACIAL DE BANDA DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN	17
FIGURA 2.3 MATERIAL SEMICONDUCTOR TIPO “N” Y “P”	19
FIGURA 2.4 ESTRUCTURA DE UN PUNTO CUÁNTICO	25
FIGURA 2.5 IMAGEN DE PUNTOS CUÁNTICOS EN RATA DE LABORATORIO	28
FIGURA 2.6 COLOR DE PUNTO CUÁNTICO CuInS_2 CON RESPECTO A SU TAMAÑO	29
FIGURA 2.7 POSICIÓN DE BANDAS DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN DE VARIOS SEMICONDUCTORES	30
FIGURA 3.1 EQUIPO DE PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE FENOL	40
FIGURA 4.1 ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE TiO_2	456
FIGURA 4.2 ESTRUCTURA EXTERNA DE NANOTUBOS DE TiO_2	46
FIGURA 4.3 ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$	478
FIGURA 4.4 CORTE EN ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$	489
FIGURA 4.5 FOTOGRAFÍA DE PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2 BAJO LUZ UV	49
FIGURA 4.6 FOTOLUMINISCENCIA DE MUESTRAS DE NANOTUBOS TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2	50
FIGURA 4.7 ABSORBANCIA DE MUESTRAS DE NANOTUBOS TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2	51

FIGURA 4.8 EVOLUCIÓN DEL % DE DEGRADACIÓN DE FENOL EN EL TIEMPO DE PRUEBA.....	54
FIGURA 4.9 PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN FINAL DE FENOL DE NANOTUBOS DE TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2	55
FIGURA 4.10 CONCENTRACIÓN DE FENOL VS TIEMPO (TiO_2 - CuInS_2).....	56
FIGURA 4.11 CONCENTRACIÓN DE FENOL VS TIEMPO (TiO_2)	57
FIGURA A.1 LÍNEA DE TENDENCIA Y ECUACIÓN GENERADA PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS DEGRADACIÓN DE FENOL	80

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	9
TABLA 2.2 PRINCIPALES ESPECIES OXIDANTES	20
TABLA 4.1 RESULTADOS FINALES DE LAS PRUEBAS DE FOTO- DEGRADACIÓN DE FENOL.....	53
TABLA 4.2 COSTO DE REACTIVOS.....	61
TABLA 4.3 COSTO DE REACTIVOS PARA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES.....	62
TABLA 4.4 COSTO DE MAQUINARIA.....	62
TABLA 4.5 COSTO DE FOTOCATALIZADORES.....	62
TABLA 4.6 CONSUMO ENERGÉTICO DE MAQUINARIA	63
TABLA 4.7 CONSUMO ENERGÉTICO SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADOR.....	63
TABLA 4.8 COSTO DE REACTOR.....	64
TABLA 4.9 CONSUMO ENERGÉTICO EN EL TIEMPO	64
TABLA 4.10 FOTOCATALIZADORES NANOTUBOS $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ y TiO_2	65
TABLA A.1 RELACIÓN DE DATOS ENTRE CONCENTRACIÓN DE FENOL Y ÁREA RESULTANTE EN HPLC	79

SIGLAS

BaSO ₄	Sulfato de bario
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSe	Seleniuro de cadmio
CdTe	Telururo de cadmio
CO ₂	Dióxido de carbono
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
CuI	Yoduro de cobre (I)
CuInS ₂	Disulfuro de indio y cobre
CuInSe	Disulfuro de indio y selenio
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DL ₅₀	Dosis letal media
F	Flúor
GLP	Gas licuado de petróleo
H ₂ O	Agua
HCB	Hexaclorobenceno
HPLC	High performance liquid chromatography - Cromatografía líquida de alta eficiencia
In(St) ₃	Estearato de indio
InAs	Arseniuro de indio
InP	Fosfuro de indio
MAE	Ministerio del Ambiente del Ecuador
NH ₄ F	Fluoruro de amonio
O ₃	Ozono
OH*	Radical hidroxilo

PbS	Sulfuro de plomo (II)
PbSe	Seleniuro de plomo (II)
PbTe	Teluro de plomo (II)
PCBs	Bifenilos policlorados
pH	Potencial de hidrógeno
ppb	Partes por billón
Pt	Platino
RAOHE	Reglamento Ambiental de Operaciones Hidrocarburíferas del Ecuador
RPM	Revoluciones por minuto
S	Azufre
SEM	Scanning electron microscope – Microscopía electrónica de barrido
TiO ₂	Dióxido de titanio
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
Xe	Xenón
ZnS	Sulfuro de zinc

RESUMEN

Los contaminantes orgánicos representan una fracción de los problemas de contaminación ambiental y acuática, el fenol específicamente posee una alta toxicidad e impacto en ecosistemas acuáticos; cuenta con una estructura similar a la de los compuestos orgánicos persistentes, como la familia de los bencenos. El uso de nanocristales o puntos cuánticos forma parte de una nueva rama en el ámbito de la fotocatalisis y junto al dióxido de titanio (TiO_2), considerado un material fotocatalizador por excelencia, se genera un nuevo material con propiedades fotocatalíticas mejoradas que aparece como solución al problema de contaminantes orgánicos en el ambiente. En esta investigación se mejoró la eficiencia de degradación de fenol mediante nanotubos de TiO_2 con alto orden estructural bajo luz UV (longitud de onda < 375 nm) mediante la adición de puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura. El nuevo material sintetizado se utilizó en pruebas de degradación de fenol en un período de tiempo de 60 min bajo condiciones de aireación y agitación constantes, a una temperatura de 10 °C. Los resultados de las pruebas de degradación fueron positivos, exponiendo un incremento del 28,3% en la eficiencia de los nanotubos gracias a la presencia de los nanocristales semiconductores. La caracterización del material se realizó mediante análisis de fotoluminiscencia, absorbancia (UV-Vis), microscopia de barrido electrónico SEM y análisis de propiedades ópticas observándose la estructura y comportamiento del fotocatalizador.

Además, la presente investigación muestra el estudio de un caso donde la descarga de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria de refinación de crudo muestra concentraciones superiores a los límites permitidos por la normativa, se presenta el costo aproximado de aplicación de la tecnología generada, el tiempo requerido para la degradación del exceso de fenol y la concentración final de fenol esperada luego del tratamiento con el TiO_2 modificado.

PRESENTACIÓN

El trabajo está dividido en cinco capítulos que se explican a continuación:

En el capítulo 1 “Introducción” se expone los antecedentes de la fotocatalisis y su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos, los objetivos de la investigación, su alcance y justificación.

En el capítulo 2 “Marco Teórico” se desarrollan las definiciones y conceptos necesarios para una óptima comprensión del trabajo, abarcando temas de contaminación del agua, compuestos orgánicos, fotocatalisis, puntos cuánticos y definiciones de caracterización de materiales.

En el capítulo 3 “Metodología” se trata los procesos y métodos usados en la investigación exponiéndolos paso a paso y analizando diferentes factores que permiten un mejor entendimiento de lo que se hizo en el trabajo.

En el capítulo 4 “Resultados y Discusión” se analizan mediante gráficos, fotografías y tablas los resultados de cada proceso analítico que se llevó a cabo para determinar si existe o no una mejora de la eficiencia del TiO_2 en la degradación de fenol.

En el capítulo 5 “Conclusiones y Recomendaciones” se expone las conclusiones del trabajo, además en la sección de recomendaciones se propone mejoras y temas de investigación que ayudarán a mejorar el conocimiento generado en este trabajo.

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

En las últimas décadas la sociedad humana ha experimentado grandes expansiones, desarrollos tecnológicos y evolución social, sin embargo gran parte del desarrollo industrial ha pasado factura al ambiente y a la calidad de vida gracias a la cantidad de contaminantes tóxicos que son emitidos en efluentes, sin tratamiento previo, como a los cuerpos de agua y a la atmósfera; en respuesta a esta problemática, se ha volcado la atención sobre alternativas de producción con una relación amigable con el ambiente y a su vez en el diseño de tecnologías capaces de prevenir los impactos generados por los contaminantes (ONUUDI, 2016), entre los cuales se encuentran los compuestos orgánicos, que incluyen a grupos como la familia de los fenoles, altamente tóxicos, de estructura similar al benceno y usados en industrias de generación de resinas, pinturas, pesticidas y refinación de crudo (Lázaro, Vila & López, 2005).

Los procesos de oxidación avanzada aparecen como una alternativa para degradar contaminantes orgánicos mediante reacciones de óxido-reducción sin discriminar la estructura que posean; existen varios compuestos con un alto potencial de oxidación, entre ellos destacan el flúor, el ozono y el radical hidroxilo. Este último es un producto generado en procesos fotocatalíticos gracias a la interacción de la carga positiva creada en la superficie del fotocatalizador y una molécula de agua (Torices, 2018). Desde 1970 se ha estudiado las propiedades del TiO_2 al ser considerado el material fotocatalizador por excelencia por sus altas eficiencias, alta estabilidad, versatilidad y bajos costos, en las últimas décadas se ha intentado introducir determinados elementos químicos en la estructura del TiO_2 o simplemente decorar

su superficie con nanocristales incrementando su eficiencia fotocatalítica y ampliando el rango de longitud de onda de la energía lumínica con la que puede trabajar (Magalhães, Andrade, Nuñez & Mendes, 2017).

Los puntos cuánticos son nanopartículas consideradas adimensionales por su pequeño tamaño, presentan un fenómeno llamado confinamiento cuántico que altera las propiedades electromagnéticas, logrando que sus niveles energéticos sean discretos, permitiendo que luego de ser excitados emitan fotones en el rango del espectro de luz visible. Estos nanocristales se usan en bioimagen, construcción de televisores y fotocátalisis (Fontes & Lira, 2014). La utilización de puntos cuánticos para decorar la superficie de las diferentes presentaciones de TiO_2 con el objetivo de degradar compuestos orgánicos y separar el agua para obtener hidrógeno es una rama de investigación que se encuentra en expansión hasta la actualidad (Chuang, Lin & Liu, 2014).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la eficiencia de nanotubos de TiO_2 con puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura como foto-catalizador bajo la radiación de luz UV para la degradación de fenol en solución acuosa sintética.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un foto-catalizador de TiO_2 con puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura, mediante procesos de anodización, calcinación e inyección en caliente, para usarlo en pruebas de degradación de fenol.
- Caracterizar el foto-catalizador sintetizado mediante análisis SEM, UV-Vis y fotoluminiscencia para analizar su estructura y comportamiento ante la radiación lumínica.
- Determinar la eficiencia de degradación de fenol con el foto-catalizador sintetizado mediante pruebas de fotodegradación bajo luz ultravioleta para analizar su aplicabilidad en el tratamiento de efluente de la industria hidrocarburífera.

1.3 ALCANCE

En esta investigación se realizó la síntesis de un fotocatalizador de TiO_2 , cuya eficiencia de degradación de compuestos orgánicos bajo una fuente de luz UV y un filtro de corte de 375 nm, sea mejorada gracias a la adición de puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura. Las pruebas de degradación se realizaron mediante el uso de una fuente lumínica de xenón dentro de una caja oscura bajo continua aireación y refrigeración.

La caracterización del nuevo material sintetizado se realizó mediante pruebas de absorbancia, espectrometría de luminiscencia y microscopía de barrido SEM. El contaminante modelo para las pruebas de degradación fotocatalítica fue el fenol, debido a su toxicidad en cuerpos de agua, su afectación al sistema respiratorio, nervioso y estructura similar a la de compuestos orgánicos persistentes. La metodología usada para la síntesis de los nanotubos fue la anodización y calcinación, para los puntos cuánticos se utilizó inyección en caliente, que mostró mejores resultados que el método hidrotermal.

No se realizó pruebas con muestras reales de efluente industriales con compuestos fenólicos, ni con concentraciones mayores a 0,02 g/l de fenol.

1.4 JUSTIFICACIÓN

La realización de este proyecto brinda información relevante sobre el nivel de degradación de fenol bajo luz UV (< 375 nm) en la presencia de un foto-catalizador ($\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$), la evolución de la degradación y el tiempo necesario para oxidar el compuesto al analizar los gráficos % degradación vs tiempo (Nevárez et al., 2017). También genera conocimiento relacionado a la estructura de los nanotubos de TiO_2 , su diámetro y forma, así como la distribución de los puntos cuánticos en los nanotubos gracias al microscopio electrónico de barrido (Kozak, 2018). La respuesta de los nanotubos ante la agregación de puntos cuánticos se conocerá al analizar si ambos materiales pueden trabajar como un mejorado foto-catalizador y de ser así, la cantidad óptima de puntos cuánticos que se debe agregar a la estructura de los nanotubos. Finalmente, se conoce la reacción del nuevo catalizador ante radiación mediante los análisis de fotoluminiscencia y absorbancia.

La realización del proyecto representa un impulso dentro del campo científico y académico, los conocimientos generados en la caracterización y ensayos de fotodegradación pueden ser usados en la síntesis de nuevos y diversos tipos de fotocatalizadores y las metodologías aparecen como una base para el análisis y comparación de diferentes contaminantes, catalizadores y condiciones experimentales, luego relacionado directamente con el campo tecnológico e industrial ya que en un futuro podría ser considerado como parte de los sistemas de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

En la actualidad la sociedad humana enfrenta grandes desafíos para poder conseguir el anhelado ideal de un desarrollo sostenible y sustentable; el sector industrial, las empresas multinacionales, los gobiernos de los países y la población en general viven momentos de tensión buscando las acciones correctas para proteger los intereses de todos los puntos de vista. La ferviente necesidad de crecimiento económico obliga a tomar decisiones que lamentablemente tienen impactos sobre el ambiente y todos los que habitan en él (Gómez, 2012).

La gestión errónea de los recursos naturales renovables y no renovables causa problemas para los que la mayoría de los países no están preparados. Dos tercios de la población mundial podrían enfrentar problemas relacionados al estrés hídrico para el 2025 si el consumo y manejo continúa desarrollándose de manera equivocada (FAO, 2017). Las fuentes de agua que han sido usadas a lo largo de la historia se encuentran en peligro y si se toma en cuenta la gran carga de contaminantes que se entrega a los cuerpos de agua, aparece un grave problema para la humanidad y el ambiente (ONU, 2016).

La contaminación de agua se define como la presencia de cualquier sustancia química, sea orgánica o inorgánica, capaz de producir una alteración de las características físicas, químicas o biológicas, en concentraciones tales que la vuelven no apta para el uso deseado, o que causa un efecto adverso al ecosistema acuático, seres humanos o al ambiente en general (MAE, 2015).

Dentro del concepto de contaminación de agua se encuentran los metales pesados, provenientes del sector industrial (Prieto, 2009), los desechos orgánicos de la sociedad humana y de los animales que representan una gran carga de materia orgánica para los cuerpos de agua contribuyendo a procesos de eutrofización (Raffo & Ruiz, 2014), los pesticidas y fertilizantes con altos contenido de nitrógeno (Pérez, 2012), los fármacos con recetas y de libre comercialización, una vez consumidos llegan a las aguas residuales (Cartagena, 2011) y los compuestos orgánicos que afectan a los cuerpos de agua de diversas maneras, algunos de ellos como el petróleo y los diferentes hidrocarburos se dispersan formando una película que impide el intercambio gaseoso y crea estados de hipoxia; contribuyen a procesos de eutrofización, muchos de ellos como los aromáticos poseen una alta toxicidad asociada a su estructura y finalmente los compuestos persistentes presentan propiedades de bioacumulación, alta toxicidad y largos períodos de vida media que sumados a la extrema dificultad para ser biodegradados representan un grave problema ambiental y una amenaza para la vida (Yarto, Gavilán & Barrera, 2003).

En el Ecuador las principales fuentes de contaminación de los cuerpos de agua provienen de las actividades hidrocarburíferas y mineras, que por malas gestiones de calidad tienen que enfrentar grandes derrames de petróleo, aguas de formación y de producción que vienen cargadas de químicos tóxicos para el ambiente y cuya remediación nunca recupera la calidad ambiental que existía antes de los pasivos ambientales generados (Beltman, 2009). La actividad agropecuaria también contribuye a la contaminación de cuerpos de agua, existen datos que muestran que aproximadamente un tercio de los plaguicidas utilizados en los cultivos transitorios y permanentes son considerados moderadamente peligrosos; mientras que un 5% son extremadamente peligrosos para el ambiente y la salud humana (INEC, 2016).

2.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS

Gran parte de las sustancias con las que los seres humanos interactúan pertenecen al grupo de los compuestos orgánicos, sin importar si son de origen natural como en el caso de las biomoléculas o si se trata de una sustancia sintetizada industrialmente como los plásticos (Primo, 2007).

Generalmente, los compuestos orgánicos en los seres vivos se presentan como carbohidratos, lípidos, las proteínas y por último los ácidos nucleicos (Mader, 2004). En la industria, tanto como producto final o dentro de los procesos productivos, se encuentra a una gran variedad de compuestos orgánicos artificiales, entre los principales grupos están los hidrocarburos, cuya principal fuente es el petróleo, que abre espacio a derivados como la gasolina, gas licuado de petróleo, asfalto, el plástico, parafina, telas sintéticas y diferentes tipos de lubricantes; compuestos halogenados usados en disolventes e insecticidas; éteres presentes en pinturas y como mejoradores de octanaje; los alcoholes y fenoles usados como combustibles, solventes y en la elaboración de resinas; otros grupos cuya mención es importante son compuestos órgano-metálicos, aldehídos, cetonas y aminas (McMurry & Castellion, 1999).

Lo interesante de los compuestos orgánicos es que gracias a su versatilidad estructural existe una gran diversidad de los mismos, sin contar con el alto número de procesos que existen para su síntesis, con tal solo reemplazar un hidrógeno unido a un átomo de carbono con algún otro grupo funcional se sintetiza un nuevo producto (Mader, 2004). Desde un punto de vista más amplio existen compuestos orgánicos cuya escala de producción anual va de miles a varios millones de toneladas como el caso del etileno, así como también existen compuestos como perfumes o fármacos cuya producción es notablemente menor (Primo, 2007).

El conflicto actual referente a los compuestos orgánicos es que la mayoría de ellos son derivados del petróleo, un recurso natural no renovable, cuyo uso contribuye al cambio climático, aparte que muchos de los compuestos sintetizados tienen cierto grado de toxicidad y su gestión no es la adecuada (Marzo, 2006).

2.2.1 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Los compuestos orgánicos se caracterizan por tener una estructura que presenta enlaces químicos entre átomos de carbono, formando cadenas simples, con ramificaciones o anillos cíclicos, las características de cada compuesto varía dependiendo de los tipos de enlace que presenta, de la longitud de la cadena o de la estructura y número de los anillos (Mader, 2004).

Los principales elementos que forman la molécula de un compuesto orgánico son el hidrógeno, nitrógeno, fósforo, azufre y halógenos aunque se pueden sintetizar moléculas con la presencia de otros elementos como algunos metales. (Primo, 2007)

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de las principales clasificaciones de los compuestos orgánicos según la estructura o modificaciones que presentan.

TABLA 2.1 CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Nombre Grupo Funcional			Descripción
Hidrocarburos	Alifáticos	Alcanos	Insolubles en agua, la densidad aumenta con la cantidad de carbonos, el doble y triple enlace aumenta la polaridad y acidez.
		Alquenos	
		Alquinos	
	Cíclicos	Cicloalcanos, Cicloalquenos, y Cicloalquinos	Puntos de fusión y ebullición mayores a los de cadena abierta, anillos pequeños son inestables y los cicloalquinos pueden generar altas temperaturas si se lleva a combustión.
Aromáticos		En un anillo de 6 carbonos poseen 3 dobles enlaces alternados, alta estabilidad y olores penetrantes.	
Halogenados			Poseen uno o varios átomos F, Cl, I, Br. Pueden reaccionar con el O ₃ afectando la capa de ozono.
Éteres			Son ligeramente solubles en agua, de agradable olor y baja reactividad.
Alcoholes			Moléculas polares, la solubilidad en agua disminuye con respecto al tamaño de la cadena.
Fenoles			Poco solubles en agua, tóxicos e irritantes a la piel.
Organometálicos			Poseen enlaces simples, dobles o triples entre átomos de metales y carbono.
Aldehídos			Poseen una gama de olores de penetrante a agradable, tienen polaridad y mayor reactividad que las cetonas.
Cetonas			Insolubles en agua, su olor y estado físico varía con el número de carbonos de la cadena.
Ácidos Carboxílicos			En su mayoría son sólidos, baja solubilidad en agua, olor característico.
Aminas			Derivados del amoníaco, sus propiedades dependen del número de hidrógenos reemplazados.

FUENTE: (McMurry & Castellion, 1999)

2.2.2 PROBLEMÁTICA

El alto nivel de consumismo de las comunidades actuales, la baja eficiencia de los procesos de producción y de generación energética, el desperdicio y mala gestión de desechos son las razones que amplifican el impacto de los compuestos orgánicos. El uso desmedido de plástico, material que dependiendo de su estructura permanece en el ambiente por períodos de tiempo de 500 a más de 6.000 años, entrega al ambiente una cantidad exorbitante de material que contamina el agua, suelo e impacta a la fauna terrestre y marina (Perdomo, 2002).

El segundo gran impacto de los compuestos orgánicos se relaciona al uso de los mismos como recursos energéticos, el petróleo y todos sus derivados, el GLP y el carbón, al entrar en procesos de combustión emiten a la atmósfera altas cantidades de CO₂, un compuesto que contribuye al efecto invernadero, el incremento de la temperatura del planeta y el cambio climático (Benavides & Esperanza, 2007). El sector ganadero contribuye al efecto invernadero gracias a las grandes cantidades de metano que producen los desechos de los animales; una molécula de metano tiene aproximadamente 25 veces más potencial que el dióxido de carbono en incrementar de temperatura del planeta (Brander, 2012).

La toxicidad, junto con los largos tiempos de vida de algunos compuestos orgánicos, representa el tercer gran impacto sobre el ambiente. El DDT, DDE, PCBs, dioxinas y furanos por mencionar algunos, forman parte del grupo de compuestos orgánicos persistentes (Porta, Kogevinas, Zumeta, Sunyer & Ribas, 2002) el cual posee propiedades que se encuentran analizadas más adelante.

2.2.3 TOXICIDAD Y PERSISTENCIA

Los compuestos orgánicos persistentes (COPs) son aquellos que poseen una estructura muy estable, los anillos, tipos de enlace fuerte como el del carbono con el cloro permiten que su permanencia en el ambiente sea extensa, como es el caso del Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) cuyo tiempo de vida medio en algunos ambientes varía entre los 20 a 30 años en el componente suelo, o como el caso de la Dieldrina, un compuesto usado como plaguicida cuya concentración en campos de maíz disminuyó aproximadamente en un 90% luego de más de 23 años (Aigner, 1998). Según el convenio de Estocolmo se define a los COPs como aquellas sustancias químicas que posean una persistencia, es decir, vida media mayor a 2 meses en agua y mayor a 6 meses en tierra o sedimentos (MAE, 2017).

En su gran mayoría los COPs son generados artificialmente por el ser humano, existen tres causas principales de su producción: la síntesis de plaguicidas de uso agrícola o doméstico, que es una fuente difusa difícil de controlar, la segunda es la generación en procesos industriales, en sus desechos y en la generación de energía eléctrica y finalmente todo tipo de combustión, inclusive accidental, donde existan las condiciones adecuadas para su generación. Una vez que han sido liberados a la naturaleza es extremadamente difícil recuperarlos y más aún remediar su impacto (Palacios & América, 1997).

Entre los COPs existe un grupo conocido como "La docena sucia", conformado por los COPs más tóxicos y contaminantes que existen, la disminución de su uso es prioritaria dado que dichos compuestos poseen también un alto nivel de bioacumulación y persistencia (Bernal, 2012), el grupo consta de ocho plaguicidas:

- Aldrin
- Endrin

- Dieldrin
- Toxafeno
- Mirex
- Heptacloro
- DDT
- Clordano

Un compuesto de uso industrial:

- PCBs

Y compuestos de generación involuntaria:

- HCB
- Dioxinas
- Furanos

Las propiedades físico-químicas que presentan los COPs como su volatilidad permiten que independientemente de donde haya sido su lugar de origen, puedan trasladarse largas distancias a lugares que nunca han producido COPs pero que serán igualmente afectados (Arrebola, 2007). El transporte tiende a realizarse de lugares cálidos a lugares fríos, las moléculas se volatilizan y adhieren a partículas presentes en el aire, las corrientes de aire viajan a lugares fríos donde la lluvia o la temperatura en sí llevan los COPs al suelo de nuevo. Es por esta razón que se ha encontrado concentraciones considerables de moléculas de COPs en los polos del planeta (Palacios & América, 1997).

No es necesario que las concentraciones ambientales de los COPs sean elevadas para que afecten a los seres vivos, al ser sustancias lipofílicas, una vez que entran a la cadena trófica, su concentración rápidamente aumenta, este proceso es llamado bioacumulación, donde pese a que en un cuerpo de agua la concentración de COPs se encuentre en la escala de ppb (partes por billón), los organismos de la parte más alta de la cadena como grandes depredadores o los seres humanos que pertenecen

a ese ecosistema presentarán niveles de COPs donde su toxicidad es bastante alta e inclusive mortal (Palacios & América, 1997).

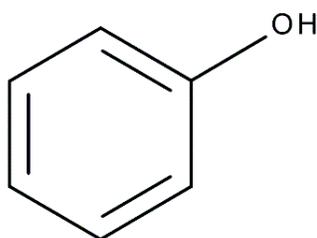
Los efectos sobre la salud varía levemente dependiendo del compuesto y su nivel de toxicidad pero generalmente los COPs están relacionados con alteración de procesos de maduración inmunológica y neurológica en grupos más vulnerables como los niños y embriones, son disruptores endócrinos por lo que afectan el equilibrio hormonal de las personas y son promotores de diversos tipos de cáncer (Porta et al., 2002), además se les atribuye un gran número de afectaciones a la fauna como discapacidad reproductiva, afectación dermatológica y hormonal (MAE, 2017).

2.2.4 FENOL

2.2.4.1 Propiedades

El fenol es un compuesto orgánico derivado del benceno, se forma cuando uno de los hidrógenos del anillo bencénico es reemplazado por un ión hidroxilo, es posible encontrarlo en estado sólido con una apariencia cristalina blanca o líquido con un color rosa suave, posee un leve olor a alquitrán y un pH que varía entre 5 a 5,9 (INSHT, 2011). En la Figura 2.1 se observa la estructura química de una molécula de fenol.

FIGURA 2.1 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL FENOL



FUENTE: (Martinez, Segovia & López, 2012)

El fenol posee un alto grado de inflamabilidad, por lo que debe ser manipulado con precaución y conservado en lugares frescos alejados de posibles fuentes de fuego. En cuanto a los efectos sobre los seres vivos y la naturaleza, el fenol es considerado como altamente tóxico, incluso en concentraciones bajas es peligroso para la vida acuática (INSHT, 2011). En los seres humanos los efectos agudos se relacionan con quemaduras, dificultad de respiración, vómito, debilidad muscular y afectación al sistema nervioso. Uno de los factores que aumentan el riesgo es que el fenol se absorbe rápidamente a través de la piel, luego aumenta la frecuencia del ritmo cardíaco y puede ocasionar convulsiones y muerte (Universidad de Sonora, 2002).

Los efectos crónicos que se han observado ante la exposición a fenol son afectaciones a los riñones y al hígado, aparte se presume que puede ser un promotor de cáncer. La DL_{50} en ratas por ingestión es de 317 mg/kg, por inhalación es de 316 mg/m^3 y la DL_{50} por absorción cutánea en conejos es de 630 mg/kg, se estima que la dosis letal para humanos varía entre 50-500 mg/kg, se ha observado casos letales de ingestión de 1 g (Oxiquim, 2007).

2.2.4.2 Usos

El fenol es un compuesto utilizado por varios sectores de la industria como materia prima para la fabricación de resinas fenólicas necesarias en abrasivos, materiales de

fricción adhesivos, lacas, también usado por el sector maderero como aislante y para brindar impermeabilidad (León, 1984). Los productores de líquidos de limpieza como desinfectantes y lociones antisépticas también utilizan fenol entre sus materias primas. Gracias a sus propiedades analgésicas ha actuado como anestésico tópico, pomadas para dolores crónicos y gotas para nariz y oídos. Finalmente, el fenol es utilizado como fungicida y bactericida (INSHT, 2011).

2.2.4.3 Normativa Ecuatoriana

El fenol, al ser un contaminante altamente tóxico para los seres vivos, cuenta con sus respectivos límites máximos permisibles de concentración en agua. Dentro del Reglamento Ambiental de Operaciones Hidrocarburíferas del Ecuador (RAOHE) se expone que la concentración máxima de fenoles en aguas de descarga es de 0,15 mg/l (RAOHE, 1998). A su vez, dentro del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA) expone que el límite máximo permisible de compuestos fenólicos en descargas al alcantarillado público y cuerpos de agua dulce es de 0,2 mg/l. Existen clasificaciones aún más exigentes como la del criterio de calidad de aguas uso recreativo (pesca, deportes acuáticos) así como en aguas para consumo humano y uso doméstico donde el límite máximo permisible de compuestos fenólicos es de 0,002 mg/l (MAE, 2015).

2.3 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis se refiere al proceso de degradación de un compuesto en presencia de un catalizador cuya activación sea proveniente de la energía lumínica y radiación de fotones, que permitan el desarrollo de dicha reacción (Mejía, Ocampo, Restrepo & Marín, 2010).

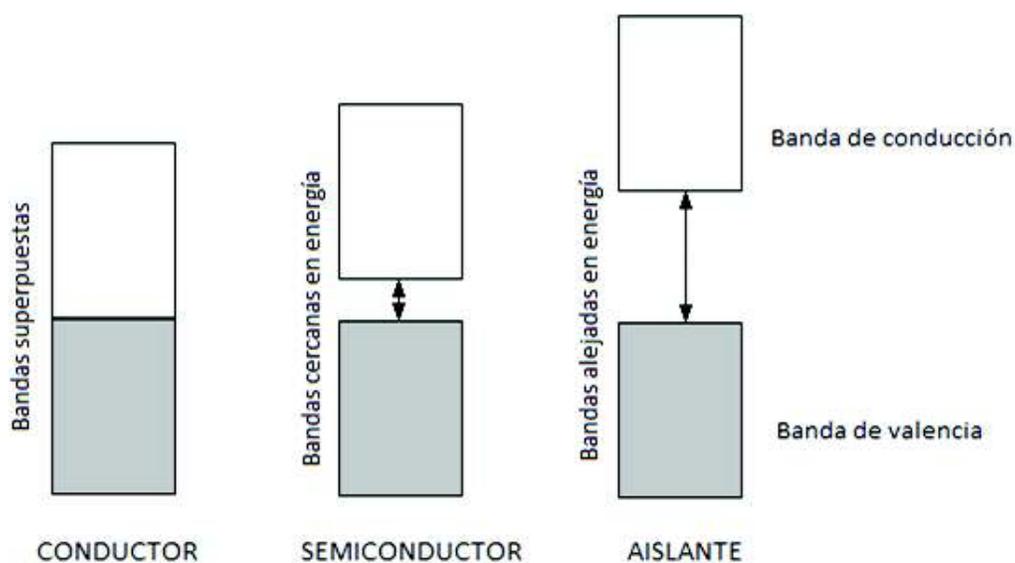
La fotocatalisis forma parte del grupo de procesos de oxidación avanzada junto con el uso de ozono, peróxido de hidrógeno o el proceso Fenton, en sí, este grupo de procesos son conocidos por tener la capacidad de oxidar compuestos orgánicos, al igual que el tratamiento biológico (Torices, 2018). La ventaja de utilizar procesos de oxidación avanzada es que poseen una muy baja selectividad, es decir ayudan a degradar mezclas de varios compuestos al mismo tiempo, además son útiles para tratar sustancias de baja biodegradabilidad como el benceno y sus derivados (Rubio & García, 2015).

2.3.1 ESTRUCTURA DE BANDAS

Según la teoría de bandas se puede clasificar a diferentes materiales en tres grupos principales: los conductores, los semiconductores y los aislantes, cada átomo posee una distribución electrónica determinada por el elemento al que pertenece, existen átomos pequeños como el hidrógeno y relativamente grandes como el mercurio (White, 1982). Independientemente del elemento que sea, los electrones que se encuentran más alejados al núcleo son aquellos que se encuentran en un nivel mayor de energía, el último nivel energético de un átomo es aquel que le permite interactuar con otros átomos tanto del mismo elemento como de uno diferente, éste nivel se llama banda de valencia. Cuando un átomo recibe energía ya sea térmica o lumínica, los electrones de valencia aumentan su energía hasta saltar a un nuevo nivel energético que se encuentra vacío, los electrones de éste nuevo nivel tienen una gran libertad de movilidad y por lo tanto capacidad de formar parte de una corriente eléctrica, este nivel de energía se llama banda de conducción y por último existe una zona entre la banda de valencia y la banda de conducción que no se encuentra disponible para los electrones y se llama banda prohibida. (Beiser, 1963)

Los primeros en la clasificación, los conductores, son generalmente metales donde la banda de conducción y la banda de valencia están muy cerca e inclusive pueden estar superpuestas, al ser niveles energéticos tan cercanos, los electrones necesitan muy poca energía para saltar a la banda de conducción y generar una corriente eléctrica. Los aislantes son el caso opuesto, dado que la banda prohibida que poseen es demasiado grande ocasionando que para que un electrón pueda ser excitado hacia la banda de conducción se necesite una cantidad de energía muy alta. Por último, están los semiconductores que poseen características de los dos primeros grupos dependiendo de las condiciones en las que se encuentre. Un semiconductor a baja temperatura o que sea irradiado con luz de muy baja energía se comportará como un aislante, pero si se encuentra a alta temperatura o es irradiado con luz de mayor energía se comportará como un conductor (Farrera, 2008). En la Figura 2.2 se puede observar un esquema que representa la distribución espacial de la banda de valencia y de conducción de los tres posibles casos de un material.

FIGURA 2.2 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE BANDA DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN



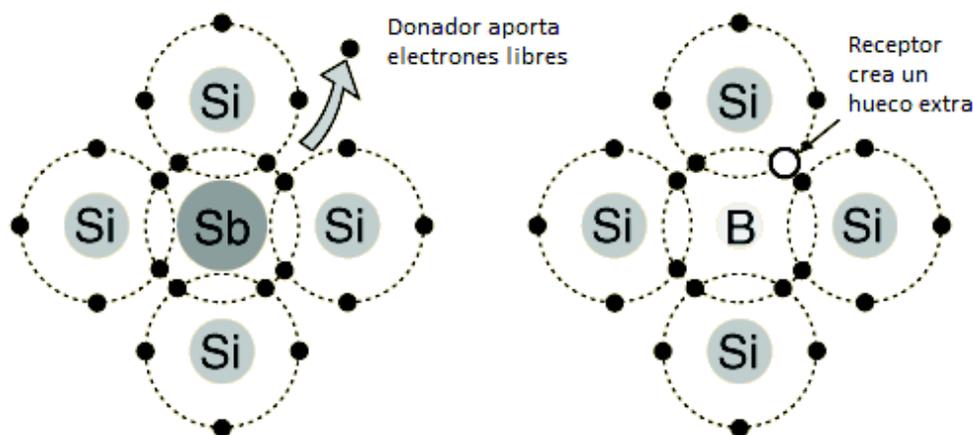
Fuente: (Rosales, 2013)

2.3.2 DOPAJE

Cuando se sintetiza un material semiconductor, de una estructura pura u homogénea que sea utilizado como fotocatalizador, éste posee propiedades estructurales y eficiencias de degradación que pueden ser mejoradas según las necesidades de la investigación. El dopaje es el proceso que consiste en modificar la estructura de un material al reemplazar un porcentaje de átomos con otros de una sustancia de diferente comportamiento, logrando que en el caso de los semiconductores, el nuevo material modificado o dopado posea una mayor tendencia a donar o recibir electrones que una vez sean excitados hacia la banda de conducción, serán usados en diferentes reacciones de óxido-reducción (Olmo & Nave, 2003).

Cuando el átomo que se usa para dopar al semiconductor posee en la banda de valencia un electrón más que el resto de átomos se convierte en un semiconductor tipo n gracias a su falsa carga negativa y se genera una gran facilidad de donar electrones; al contrario, cuando el átomo de dopaje tiene en su banda de valencia un electrón menos que el resto de átomos se convierte en un semiconductor tipo p debido a su falsa carga positiva y gracias a la presencia de un hueco que energéticamente tiende a atraer electrones, el semiconductor aumenta la capacidad de recibir electrones o donar huecos electrónicos (Farrera, 2008). En la Figura 2.3 se puede observar el esquema de la distribución electrónica de Silicio (Si) dopado con Antimonio (Sb) formando un semiconductor tipo n y de Silicio (Si) dopado con Boro (B) formando un semiconductor tipo p.

FIGURA 2.3 MATERIAL SEMICONDUCTOR TIPO "N" Y "P"

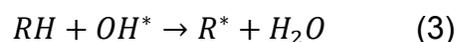
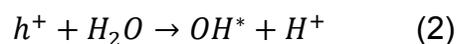
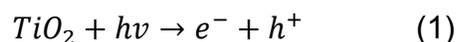


FUENTE: (Olmo & Nave, 2003)

2.3.3 ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA

Cuando un fotocatalizador como el TiO_2 es irradiado con una fuente lumínica que tenga igual o mayor energía que su banda prohibida, el fotón que recibe el átomo de TiO_2 logra que uno de los electrones de la banda de valencia salte a la banda de conducción y comience una serie de reacciones redox que terminan por degradar compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad como los anillos bencénicos (Rubio & García, 2015).

La primera reacción en la fase acuosa es la generación de un electrón libre y de un "hueco" positivo (Ecuación 1), luego una molécula de agua reacciona con la carga positiva y se genera un radical hidroxilo OH^* más un átomo de hidrógeno (Ecuación 2), en la siguiente reacción interviene el radical OH^* y el contaminante al cual se le sustrae un átomo de hidrógeno, formando un radical y una molécula de agua (Ecuación 3), por último el electrón que fue movilizado a la banda de conducción forma junto con una molécula de oxígeno un radical superóxido (Ecuación 4).



FUENTE: (Rubio & García, 2015)

La producción de radicales OH^* y su utilización en los procesos de degradación de compuestos tienen grandes ventajas dado que no solo oxidan los compuestos problema, sino que también oxidan todo tipo de producto secundario posiblemente tóxico de dicho proceso, gracias a que no poseen una degradación selectiva atacan a todas las moléculas orgánicas presentes hasta que se obtenga como producto final solo H_2O y CO_2 (Nevárez & Espinoza, 2017). En la Tabla 2.2 se puede observar los potenciales de varios agentes oxidantes, donde el radical hidroxilo es uno de los que más resalta.

TABLA 2.2 PRINCIPALES ESPECIES OXIDANTES

Especie	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrógeno	1,78
Radical per hidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

FUENTE: (Legrini, Oliveros & Braun, 1993)

2.3.4 DIÓXIDO DE TITANIO TiO_2

En la década de los 60s fueron descubiertas las propiedades del TiO_2 como un material catalizador que es capaz de generar una corriente eléctrica al transformar la energía solar en energía fotoelectroquímica. El proceso consistía en una celda fotovoltaica que era activada mediante energía lumínica, cuando los fotones incidían en la placa de TiO_2 se generaban electrones libres, los cuales gracias a una conexión con una placa de platino (Pt) generaban un determinado voltaje (Fujishima, Rao & Tryk, 2000).

Luego de aproximadamente veinte años de desarrollo, se observó que cuando las placas de TiO_2 y de Pt se encontraban sumergidas en una solución electrolítica, en la superficie o en la interfaz entre el material y la solución, se llevaban a cabo reacciones tanto de reducción como de oxidación, dependiendo de la placa que se analice. Al comparar este proceso con los que se desarrollan en las hojas de las plantas como la fotosíntesis, donde procesos redox se llevan a cabo con la ayuda de la luz solar, se analizó la posibilidad de separar las moléculas de agua para utilizar hidrógeno como combustible limpio, asimismo nace la aplicación de las reacciones redox promovidas por un fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos (Macak et al., 2007).

Tanto los procesos de separación molecular del agua como de degradación de estructuras orgánicas, se llevan a cabo en la interfaz de la superficie del fotocatalizador y la solución acuosa o gaseosa que lo rodea, sin embargo los caminos químicos de los dos procesos no tienen una relación cercana entre ellos (Fujishima, Rao & Tryk, 2000).

En las últimas dos décadas el campo de aplicación del TiO_2 , que será analizado más adelante, ha incrementado abruptamente al igual que la investigación de posibles

mejoras de eficiencia de procesos donde la energía lumínica es la fuente de excitación del catalizador (Mital & Tripathi, 2011).

2.3.4.1 Aplicaciones

Gracias a sus llamativas propiedades, su fácil accesibilidad y su bajo costo, el TiO_2 forma parte de un gran abanico de aplicaciones en todo nivel industrial, por ejemplo, la producción de materiales autolimpiantes usados como utensilios médicos en hospitales, cocinas e incluso fábricas. El TiO_2 forma parte de la fabricación de pintura que purifica el aire de hogares y oficinas de contaminantes orgánicos comunes en espacios de trabajo, contribuyendo a habitar espacios con aire limpio (Hashimoto, Irie & Fujishima, 2005). Se ha observado que el TiO_2 no solo ataca moléculas orgánicas inertes sino que también es altamente eficiente en la esterilización de superficies de quirófanos y utensilios médicos de todo tipo de bacterias, con eficiencias de 100% de remoción de bacterias en 4 horas, mejorando la eficiencia de procesos como la esterilización con rayos UV (Fujishima, Rao & Tryk, 2000).

El TiO_2 es usado también para la descontaminación de cuerpos de agua, efluentes industriales y es aplicable para la purificación de agua dulce con fines de higiene e ingesta humana. El campo de la construcción usa ampliamente el TiO_2 en túneles, carreteras, reflectores, señales de tránsito, espejos, vidrios con características autolimpiantes y antineblina que contribuyen a la mejora de la visibilidad en carreteras y el control de la afectación al paisaje urbano por contaminación de smog (Sreekantan et al., 2011).

Como ya se ha mencionado antes, el TiO_2 es utilizado en análisis científicos y procesos de separación de agua o a su vez de fotocatalisis (Mital & Tripathi, 2011).

2.3.4.2 Presentaciones

Generalmente en procesos de descontaminación de agua mediante fotocatalisis se ha usado el polvo Degussa p-25, una presentación de TiO_2 conformada por 2 diferentes fases del TiO_2 , el rutilo y la anatasa, ambas estructuras son altamente estables, cristalinas y similares, aunque la banda prohibida de la anatasa es 2,03 eV siendo mayor que la banda prohibida del rutilo 1,9 eV (Macak, Tsuchiya & Ghicov, 2007). El polvo Degussa p-25 muestra altos niveles de actividad, es de fácil accesibilidad y bajo costo, sin embargo al ser un polvo una vez que el proceso de degradación ha terminado se tienen problemas para removerlo del cuerpo de agua, requiriéndose procesos de filtración y lavado (Hashimoto, Irie & Fujishima, 2005).

Gracias a esta problemática se desarrollaron varias presentaciones de TiO_2 que posean una estructura más sólida, dependiendo de las características que se requieran se puede usar TiO_2 en forma de películas, nanotubos, o nanocables, estas presentaciones son más prestas a modificaciones y dopajes que mejoren su rendimiento y se evita la necesidad de filtrar el agua o la solución al finalizar la degradación. (Sreekantan et al., 2011)

2.4 PUNTOS CUÁNTICOS

Los puntos cuánticos o "Quantum Dots" son estructuras cristalinas de tamaño nanométrico (2-15 nm), cuando un cristal semiconductor tiene un tamaño reducido cambia de cierta manera su comportamiento dentro del ámbito óptico y electrónico, deja de funcionar como aglomerado y comienza a actuar como una partícula individual, es por esa razón que los puntos cuánticos son también conocidos como "átomos artificiales" pese a que pueden estar constituidos por decenas, cientos o hasta pocos miles de átomos (Valizadeh & Samiei, 2012). Lo interesante es que su

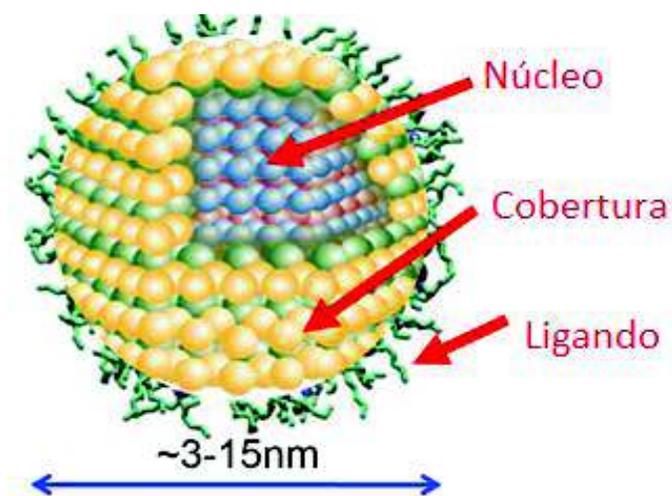
estructura no permite el libre movimiento dimensional de los electrones generando el apareamiento de fenómeno de confinamiento cuántico que se analizará más adelante.

2.4.1 ESTRUCTURA

Generalmente la estructura de los puntos cuánticos consta de tres partes: el núcleo, cobertura y una última capa externa que se encarga de solubilizar a la nanopartícula ya sea en un medio acuoso o en un medio orgánico (Bajorowicz, 2017).

Un punto cuántico puede poseer las tres partes antes mencionadas anteriormente o también puede poseer tan solo dos o inclusive constar solo de núcleo, todo depende del objetivo que éste posea dentro de la investigación, por ejemplo, en aplicaciones biocelulares es necesario que el punto cuántico posea una capa que lo vuelva soluble en compuestos orgánicos para que pueda ingresar al interior de las células sin ningún problema (Barros & Villaescusa, 2011), sin embargo, si se necesita que el punto cuántico posea una gran estabilidad dado que será colocado en un medio de pH bastante alto o bajo, es un requerimiento que posea una cobertura que lo proteja contra las condiciones de su ambiente y aumente el tiempo de vida útil de la nanopartícula. En aplicaciones ópticas a veces es prescindible la cobertura del punto cuántico, puesto que el color emitido por el nanocristal dependerá principalmente del tamaño que el mismo posea y la presencia de una cobertura puede significar una disminución en la precisión del tamaño de longitud de onda del fotón emitido una vez que el punto cuántico ha sido excitado (Ledentsov, Ustinov, Shchukin, Kop'ev & Alferov, 1997). En la Figura 2.4 se presenta un esquema de la estructura de un punto cuántico.

FIGURA 2.4 ESTRUCTURA DE UN PUNTO CUÁNTICO



FUENTE: (Nanophotonica, 2015)

Existe gran variedad de elementos que pueden formar un punto cuántico, entre los materiales que son núcleos se encuentran el arseniuro de indio (InAs), fosfuro de indio (InP), sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe), telurio de cadmio (CdTe), sulfuro de plomo (PbS), seleniuro de plomo (PbSe), telurio de plomo (PbTe), seleniuro de cobre e indio (CuInSe). Para encontrar caminos que sean más amigables con el entorno y que una vez que vuelvan al ambiente no sean tóxicos se han desarrollado puntos cuánticos de carbono y grafeno. Para la cobertura es común el uso de sulfato de zinc (ZnS) (Barros & Villaescusa, 2011).

2.4.2 PROPIEDADES

Entre las principales características que presentan los puntos cuánticos están:

- La longitud de onda de los fotones emitidos por los puntos cuánticos depende solamente de su tamaño mas no de su estructura o composición, los nanocristales de 2 nm de diámetro emiten fotones azules, los de 2,3 nm

emiten fotones verdes, a los 3,5 nm de diámetro se emite naranja y entre 6-9 nm se emiten diferentes gamas de color rojo.

- Sin importar qué tipo de fuente lumínica sea la que cause la excitación del nanocristal, éste siempre emitirá en una misma longitud de onda clara y estable.
- Los puntos cuánticos poseen un tiempo de vida útil mucho mayor que cualquier otro colorante que pueda presentar propiedades fotoluminiscentes.
- Los ligandos que pueden ser acoplados a los nanocristales les confieren varias opciones de aplicabilidad (Barros & Villaescusa, 2011).

Cuando las partículas se encuentran dentro del rango de tamaño de 1-15 nm se comportan como partículas discretas adimensionales, puesto que su tamaño es irrelevante comparado con otras estructuras y a su vez difieren del comportamiento de las mismas sustancias en forma de aglomerados (Kazlas, 2016).

2.4.3 CONFINAMIENTO CUÁNTICO

Los puntos cuánticos se caracterizan principalmente por presentar el fenómeno del confinamiento cuántico, para explicarlo se puede comparar el comportamiento de los semiconductores, donde la banda de valencia suele estar llena de electrones y la banda de conducción se encuentra vacía, abriendo la oportunidad de que los electrones de la banda de valencia gracias a una fuente de excitación puedan pasar a través de la banda prohibida para llegar a un estado energético más elevado, es decir, la banda de conducción. Cuando los electrones han sido excitados se mantienen en el estado de energía mayor por muy poco tiempo y luego regresan a su estado inicial. El resultado de este proceso es la emisión de un fotón proveniente del cambio de energía del electrón (Sánchez, 2016).

En los semiconductores tradicionales las bandas de valencia y de conducción se encuentran muy cerca y se podrían considerar tan solo como niveles energéticos de la partícula, pero cuando el semiconductor alcanza tamaños entre 2 y 10 nm la banda de conducción pasa de ser un nivel energético continuo a ser un nivel discreto. Es por esta razón que conforme los nanocristales sean más pequeños, suelen presentar bandas prohibidas más grandes (Barros & Villaescusa, 2011).

El confinamiento cuántico hace que los nanocristales al ser irradiados con energía lumínica de una intensidad que sea igual o mayor a la banda prohibida del punto cuántico, el electrón al volver a la banda de valencia, emite un fotón de longitud de onda que pertenece al espectro visible y la longitud de onda del fotón dependerá únicamente del tamaño del nanocristal (Sánchez, 2016).

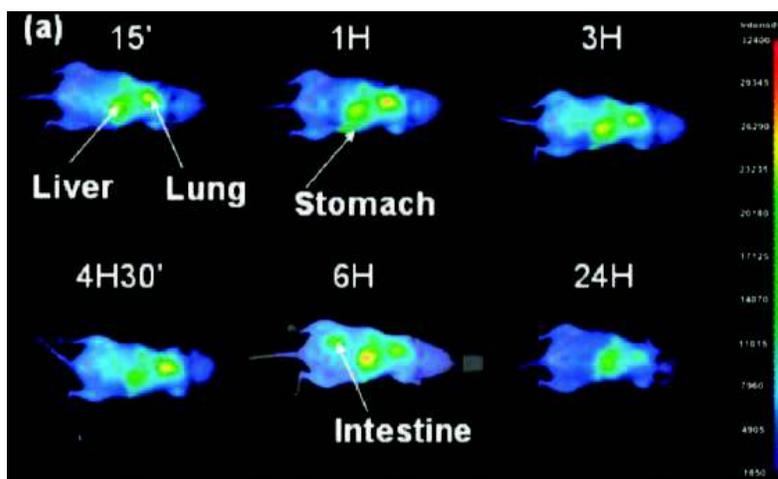
2.4.4 APLICACIONES

Los puntos cuánticos son de gran interés para la comunidad científica así como el sector industrial, puesto que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones como la producción de televisores de alta calidad de imagen y colores más vivos que los televisores LED, ampliando la oferta en el campo de televisores de alta gama (Kazlas, 2016).

Uno de los campos con mayor apertura y desarrollo para los puntos cuánticos es la rama de la biotecnología y biomedicina, la capacidad de los nanocristales para entrar en estructuras de organismos y marcar ciertas células o estructuras de interés ayudan a entender muchos de los procesos biológicos, así como generar información de la localización de células cancerígenas o la tendencia de dispersión de una sustancia en el cuerpo (Pons et al., 2010). Generalmente, se ha estudiado los nanocristales en ratas de laboratorio, aunque se espera que en un futuro puedan ser

aplicables en seres humanos. La Figura 2.5 muestra la evolución de la distribución de puntos cuánticos luego de una inyección intravenosa a una rata saludable.

FIGURA 2.5 IMAGEN DE PUNTOS CUÁNTICOS EN RATA DE LABORATORIO



FUENTE: (Reiss et al., 2009)

Gracias a la capacidad de absorción de energía lumínica y la estabilidad para emitir siempre fotones en una misma longitud de onda, los puntos cuánticos han sido utilizados como fotocatalizadores o como sensibilizadores de materiales, disminuyendo el tamaño de la banda prohibida de otros semiconductores para que mejoren la eficiencia de degradación ya sea bajo luz UV o en el espectro de luz visible, a su vez la misma capacidad que les permite mejorar fotocatalizadores también ayuda a mejorar los procesos de hidrólisis ante radiación lumínica, contribuyendo al avance en el desarrollo de la generación de hidrógeno como combustible alternativo (Bajorowicz, 2017).

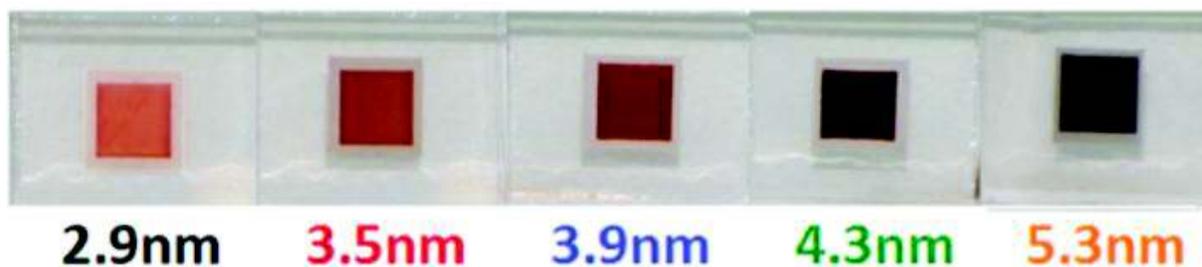
2.4.5 PUNTO CUÁNTICO “CuInS₂”

Los puntos cuánticos CuInS₂ son nanocristales semiconductores que aparecen de la necesidad de encontrar compuestos que sustituyan al cadmio y plomo, que pese a

ser conocidos por su gran potencial dentro del ámbito de los puntos cuánticos por su eficiencia, estabilidad y facilidad de controlar su tamaño en los procesos de síntesis, tienen una toxicidad intrínseca, y dado que las regulaciones ambientales han crecido, su uso ha disminuido (Kamat, 2014).

Dependiendo del tamaño del nanocrystal, los puntos cuánticos CuInS_2 varían sus propiedades ópticas desde un color naranja a un diámetro de 3,2 nm hasta un color ladrillo e incluso rojo oscuro a tamaños entre 6-9 nm. Una de las propiedades a destacar de estos nanocristales es que poseen una gran absorbanza de energía lumínica con longitud de onda cercana a los 360 nm (Chuang, Lin & Liu, 2014). En la Figura 2.6 se puede observar los diferentes espectros de emisión de los puntos cuánticos CuInS_2 dependiendo del tamaño que posean.

FIGURA 2.6 COLOR DE PUNTO CUÁNTICO CuInS_2 CON RESPECTO A SU TAMAÑO



Fuente: (Kamat, 2014)

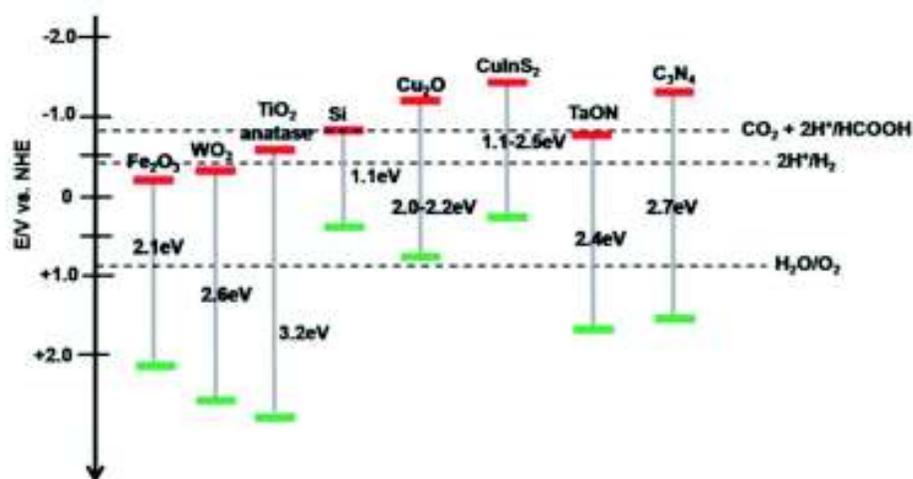
En la última década los puntos cuánticos CuInS_2 han sido estudiados para aplicaciones biotecnológicas, para conocer la localización de los ganglios linfáticos de ratas de laboratorio y su reacción inflamatoria ante diferentes sustancias e inclusive la reacción ante la presencia de los nanocristales en sí. También se ha demostrado su alta eficiencia de conversión de energía solar y su eficiencia como parte de un fotocatalizador TiO_2 (Chuang, Lin & Liu, 2014).

2.4.6 ANÁLISIS DE LA BANDA PROHIBIDA DEL FOTO-CATALIZADOR

El TiO_2 es considerado el material fotocatalizador por excelencia, el objetivo de decorar la estructura de nanotubos con puntos cuánticos CuInS_2 es aprovechar las diferentes posiciones espaciales de las bandas prohibidas de ambos materiales para que cuando sean excitados mediante una fuente lumínica tengan una capacidad oxidativa mejorada para degradar compuestos orgánicos (Tran, Wong, Barber & Loo, 2012).

En la Figura 2.7 se puede observar las posiciones de la banda de valencia (verde) y conducción (rojo) de varios materiales, entre ellos TiO_2 y CuInS_2 , el tamaño de la banda prohibida del TiO_2 es de 3,2 eV y el del CuInS_2 varía entre 1,1 a 2,5 eV, al trabajar juntos en el nuevo fotocatalizador sintetizado puede alcanzar potenciales de oxidación de alrededor de 4,2 eV, mejorar notablemente la capacidad de degradar fenol y permitir entender por qué se da un incremento de la eficiencia de degradación de los nanotubos .

FIGURA 2.7 POSICIÓN DE BANDAS DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN DE VARIOS SEMICONDUCTORES



FUENTE: (Tran, Wong, Barber & Loo, 2012)

2.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta útil dentro de la caracterización de estructuras y nanomateriales cuya morfología no puede ser analizada mediante el microscopio óptico por su baja capacidad de magnificación. El microscopio electrónico de barrido (MEB) se diferencia del óptico en que no utiliza fotones de luz visible, sino un haz concentrado de electrones creados a partir de una diferencia de voltaje, los cuales luego de ser enfocados al material producen una señal que puede ser registrada y emitida a una pantalla. Dependiendo de los materiales que vayan a ser utilizados se varía la intensidad del haz de electrones puesto que existen materiales cuyas estructuras pueden ser modificadas al recibir el haz electrónico, en el caso de muestras biológicas se usan sistemas de enfriamiento (Naik, 1975).

2.5.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

El análisis de fotoluminiscencia es generalmente utilizado en caracterización de materiales, consiste en la medición de la radiación emitida por un material una vez que éste ha sido irradiado con una fuente lumínica lo suficientemente fuerte como para causar la excitación del material. También permite determinar la presencia de defectos o impurezas dentro del material (Correcher & García, 2015).

Dentro del campo de la fotocatalisis el análisis de la fotoluminiscencia de un material es importante debido a que permite entender el comportamiento del material con respecto a los procesos de recombinación de los pares electrón y hueco una vez que el catalizador ha sido excitado (Correcher & García, 2015).

2.5.3 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis

El análisis de la absorbancia es ampliamente usado en la caracterización de materiales, en especial aquellos relacionados a fenómenos ópticos o fotocatalíticos puesto que consiste en determinar el comportamiento de la muestra frente a una fuente lumínica en lo referente a la cantidad de luz que absorbe el material y la cantidad de luz que logra pasar a través del mismo (Díaz, Ruiz & Reyes, 2013).

CAPÍTULO III

3 METODOLOGÍA

3.1. OBTENCIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO₂ DECORADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS CuInS₂

3.1.1 OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂

Para la síntesis de los nanotubos de TiO₂ fue utilizada una lámina de 15 x 15 cm de titanio puro de nivel científico, que proporciona un nivel de pureza que puede garantizar la no intervención de otros elementos en la síntesis de los nanotubos, la cual fue dividida en rectángulos de dimensiones 3x2 cm, un tamaño apto y cómodo para ser utilizado en los posteriores procedimientos (Prochownik, Mazierski, Lisowski & Zaleska, 2018). Las láminas fueron sometidas a los procesos que se detallan a continuación:

3.1.1.1 Limpieza

Es de vital importancia que las láminas de titanio que se utilizan no presenten ningún tipo de partículas, compuestos o elementos que puedan generar interferencias al momento del proceso de síntesis o inclusive reaccionar con los reactivos presentes, obteniendo productos no deseados que puedan afectar la investigación, para lograr dicha condición las láminas fueron limpiadas mediante ultrasonificación en acetona por 15 min, isopropanol por 10 min, metanol por 15 min y con agua desionizada por 10 min (Nevárez et al., 2017). El proceso de ultrasonificación separa a toda partícula que no pertenezca al Ti sin generar afectaciones a la lámina como grietas, marcas o raspaduras.

Luego cada lámina fue colocada en un recipiente de cristal cerrado con agua desionizada, de manera que queden aisladas hasta el momento de su utilización en el siguiente proceso.

3.1.1.2 Anodización

Las láminas de Ti fueron previamente secadas antes de comenzar la anodización para que la humedad no afecte el comportamiento de los electrones y elementos en la solución electrolítica. El proceso de anodización se llevó a cabo en una celda electroquímica con una malla de platino como cátodo y la lámina de Ti como ánodo, ambos componentes estuvieron en presencia de una solución electrolítica de 98% en volumen de etilenglicol y una concentración de NH_4F 0,09 M. (Kozak, 2018)

Todo el sistema fue activado por 60 min gracias a una fuente de poder de laboratorio programable (MANSON SDP 2603) con 40 V, para que se dé la oxidación anódica de manera correcta, se trabajó con 40 V puesto que esta intensidad de voltaje permite la correcta formación de los nanotubos en el tiempo utilizado, voltajes o tiempos mayores pueden ocasionar nanotubos con estructuras poco simétricas y/o muy grandes que disminuyan la eficiencia del procedimiento. El sistema se mantuvo a temperatura ambiente (aprox. 20° C) y estuvo bajo constante movimiento gracias a un agitador magnético a 500 rpm, condiciones fácilmente replicables para futuras investigaciones. (Mazierski, Lisowski & Grzyb, 2016)

Una vez concluido el tiempo de anodización la fuente de poder fue apagada y la lámina con los nanotubos de TiO_2 sintetizados fue limpiada con agua desionizada para retirar todo residuo de electrolito o partícula no deseada y luego fue colocada en un lugar oscuro por 24 h.

3.1.1.3 Secado y Calcinación

Antes del proceso de secado la lámina con nanotubos de TiO_2 fue sometida a una limpieza de 5 min de ultrasonificación en agua desionizada. Para asegurar la ausencia de humedad dentro de la estructura de los nanotubos se colocó la lámina dentro de un horno de secado a 80°C por 24 h, luego para asegurar la cristalinidad del TiO_2 de los nanotubos se colocó la lámina en un horno y se aumentó su temperatura en 2°C por min hasta llegar a 450°C , temperatura a la cual se mantuvo por 1 h (Mazierski, 2017).

3.1.2 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2

3.1.2.1 Inyección a Alta Temperatura

La síntesis de los puntos cuánticos CuInS_2 se realizó en un balón de doble cuello, donde se colocó 386 mg de estearato de indio " $\text{In}(\text{St})_3$ ", 380 mg de yoduro de cobre " CuI ", 120 μl de dodecanetiol, 126 μl de ácido oléico y 10 ml de octadeceno. La mezcla de reactivos fue llevada a 80°C por 30 min bajo constante agitación (300 rpm) (Huidong, 2017).

El siguiente paso fue calentar la mezcla aún bajo agitación (300 rpm) hasta 180°C , una vez alcanzada esta temperatura se inyectó en el balón 0,8 ml de una solución de azufre en octadeceno 0,5 M (Huidong, 2017). La reacción se mantuvo por 5 min y luego se la detuvo cortando la fuente de calor y dejando enfriar a temperatura ambiente.

La metodología de la inyección en caliente bajo una atmósfera libre de O_2 permite una formación de puntos cuánticos con mayor estabilidad que procesos como el hidrotermal o el solvotermal, aparte esta metodología ofrece la ventaja de controlar

variaciones de tiempo y temperatura, factores que influyen en el tamaño deseado de los puntos cuánticos (Rojas et al., 2018).

3.1.2.2 Purificación y Limpieza

Una vez que la mezcla se enfrió, se retiró toda la mezcla aceitosa de líquidos dentro del balón, dejando así solo los precipitados con los puntos cuánticos CuInS_2 . Se añadió etanol de alta pureza al balón para recoger los precipitados y trasvasarlos a otro recipiente. Los puntos cuánticos fueron limpiados mediante varios procesos de centrifugación a 3.000 rpm por 10 min, renovando el etanol en cada ciclo para así remover los componentes orgánicos que puedan encontrarse adheridos a las nanopartículas (Kobylanski, 2018).

3.1.3 ADICIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2 A UNA ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE TiO_2

3.1.3.1 Recubrimiento por Centrifugación

Para la adición de los puntos cuánticos a la estructura de los nanotubos de TiO_2 se prepararon tres soluciones de puntos cuánticos en isopropanol con concentraciones de 0,5 g/l, 0,75 g/l y 1 g/l respectivamente. Se colocó la lámina de nanotubos de manera horizontal con la cara de los nanotubos hacia arriba, se la aseguró contra la superficie de la máquina de recubrimiento por centrifugación (VTC-200) y se colocó 0,3 ml de la solución de puntos cuánticos sobre la lámina. Una vez que la solución cubrió toda la superficie de la lámina se esperó 60 s antes de activar la centrifugación para la completa dispersión de los puntos cuánticos en la estructura de los nanotubos (Sahu, Parija & Panigrahi, 2009).

El proceso de centrifugación se llevó a cabo por 30 s a 2.000 rpm. Las muestras de nanotubos de TiO_2 con puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura fueron secados en un horno a 40°C por 30 min asegurando la completa evaporación del iso-propanol (Sahu, Parija & Panigrahi, 2009). El proceso se repitió tres veces, para obtener las 3 muestras de nanotubos con diferentes concentraciones de puntos cuánticos.

3.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE TiO_2 DECORADOS CON PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2

3.1.4.1 Fotoluminiscencia

Cada lámina de nanotubos con puntos cuánticos fue sometida a análisis de fotoluminiscencia con un espectrofotómetro de luminiscencia (LS-50B) que a su vez se encontró equipado con una lámpara de descarga de Xenón como fuente de excitación y un fotomultiplicador R928 como detector (Perkin-Elmer, 1999).

La radiación de 300 nm fue emitida a la superficie de la lámina de nanotubos en un ángulo de 90° y todo el proceso se realizó a temperatura ambiente (aprox. 20°C) (Nevárez et al., 2017).

3.1.4.2 Absorbancia

Para analizar el espectro de absorbancia UV-Vis de las láminas de nanotubos se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (SHIMADZU UV-2600), el equipo fue utilizado en un rango de longitud de onda de 300 a 800 nm.

La referencia para la línea base usada en la calibración del equipo fue sulfato de bario (BaSO_4), la velocidad de escaneo fue de 250 nm/min y todo el análisis se realizó a temperatura ambiente (aprox. 20°C) (Mazierski et al., 2017).

3.1.4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

La estructura, forma y diámetro tanto de los nanotubos como de los puntos cuánticos, fueron analizados gracias a la información obtenida por un microscopio electrónico de barrido.

3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA SINTÉTICA DE FENOL

Para la preparación de la solución sintética de estudio se utilizó fenol al 60% de pureza y se realizó una dilución hasta conseguir una concentración de 0,02 g/l de fenol en agua (Checa, 2017).

Dado que la información del área bajo el pico no es una referencia directa de la concentración de fenol presente en la solución acuosa, se generó una curva de calibración con una serie de soluciones de fenol de concentración conocida para poder traducir el dato del área en concentración mediante una ecuación lineal. De la solución 0,02 g/l se prepararon una serie de 10 diferentes diluciones (0, 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mg/l) para crear la curva de calibración (Ver Anexo I) que relacione los resultados del HPLC y las concentraciones reales de fenol.

La solución acuosa sintética de fenol fue conservada bajo refrigeración y oscuridad para evitar cambios en su concentración por influencia de agentes externos (Universidad de Sonora, 2002).

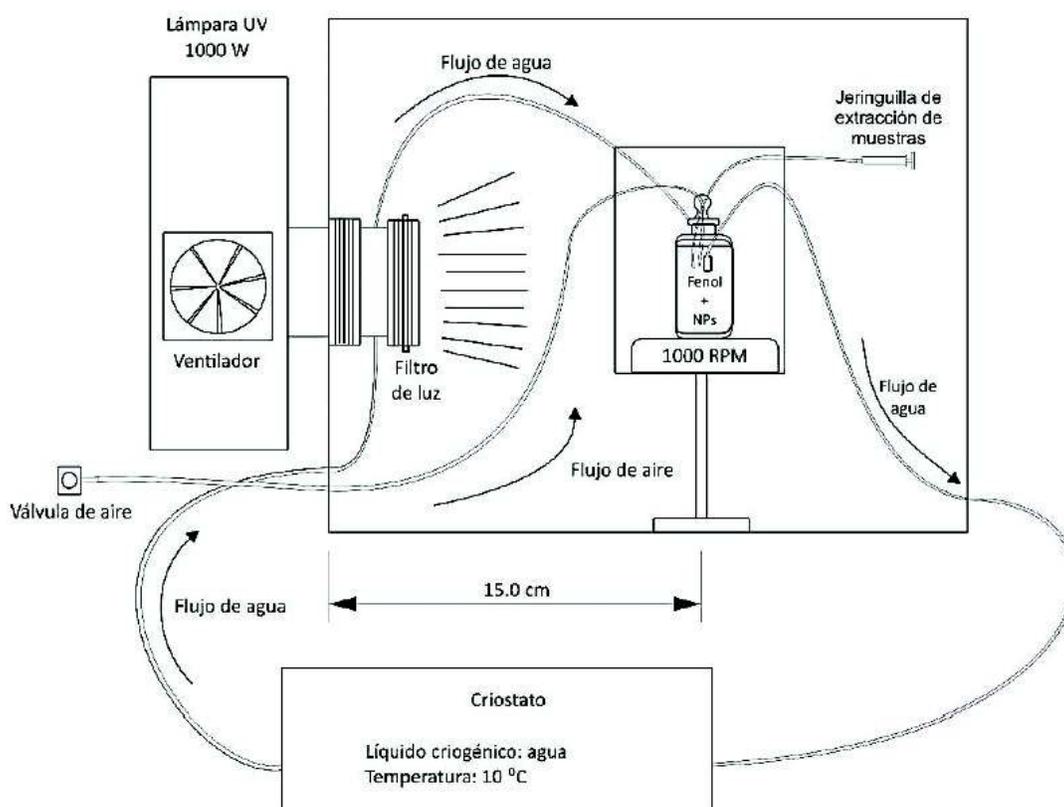
3.3. EFICIENCIA DE FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL

3.3.1. ENSAYO DE FOTOCATALÍTICO DE DEGRADACIÓN DE FENOL CON NANOTUBOS DE TiO₂

El sistema en el cual se realizó el ensayo constó de una caja de madera negra de 1 m³, dentro se colocó un soporte para el reactor de cristal, un agitador magnético, un soporte para un filtro de corte de cuarzo (375 nm) y una entrada para la fuente lumínica "1000 W Oriel Xe lamp" que emitió la radiación UV (Grabowska, Marchelek, Klimczuk, Lisowski & Zaleska-Medynska, 2017).

El reactor utilizado constó de 2 compartimentos, el primero en forma de recubrimiento con una entrada y una salida para la refrigeración y el segundo donde la lámina de nanotubos se colocó, este compartimento tiene una tapa con 2 orificios, uno para la aireación y el otro para la toma de muestras. El reactor se mantuvo bajo refrigeración (10° C) durante todo el ensayo para evitar variaciones en la concentración por evaporación de la solución de fenol y para evitar la influencia de radiación infrarroja por parte de la fuente lumínica (Kobylanski, 2018). En la Figura 3.1 se puede apreciar un esquema del equipo usado para la degradación fotocatalítica de las muestras de fenol y el análisis del rendimiento de las muestras de nanotubos de TiO₂ con puntos cuánticos CuInS₂ en su estructura.

FIGURA 3.1 EQUIPO DE PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE FENOL



FUENTE: (Arellano, 2017)

3.3.1.1. Preparación del Foto-Catalizador y Estabilidad del Reactor

La lámina de nanotubos con puntos cuánticos se colocó dentro del reactor de cristal junto con un agitador magnético sin que ambos componentes se toquen para evitar daños a la estructura de los nanotubos. Se añadieron 9 ml de la solución de fenol de 0,02 g/l. Luego se conectó la aireación y se esperó 30 min para que el sistema alcance el equilibrio adsorción-desorción entre los nanotubos y la solución fenólica (Kobylanski, 2018).

3.3.1.2 Exposición a Rayos UV y Toma de Muestras

El reactor se alineó con el filtro de corte (375 nm) y con la fuente de radiación "1.000 W Oriel Xe lamp" para asegurar que el fotocatalizador se exponga sólo a luz UV, luego se expuso a la radiación de la fuente lumínica por 60 min, a partir del momento en que comenzó el ensayo se tomó 0,5 ml de la solución de fenol como muestra cada 20 min (Arellano, 2017).

Las 4 muestras recogidas por cada ensayo fueron debidamente nombradas y colocadas bajo refrigeración en viales cerrados de color ámbar oscuro de 1 ml de capacidad para evitar cualquier influencia de factores externos sobre la muestra de solución tomada (Checa, 2017).

3.3.2 ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FENOL EN HPLC

Cada una de las muestras tomadas fue analizada gracias a un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC). Los datos emitidos fueron tratados gracias a la ecuación obtenida con la curva de calibración para conocer la concentración de las muestras de solución de fenol que se encuentra en el reactor.

3.4 IMPLICACIONES AMBIENTALES DE $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ COMO FOTOCATALIZADOR

Para establecer la aplicabilidad del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ en la vida cotidiana y mejorar la relación entre las grandes industrias y el ambiente, se analiza las implicaciones ambientales que este proyecto puede tener, para ello se estudiará la viabilidad de la aplicación de este proceso de degradación de fenol dentro de una industria que genere efluentes contaminados con éste compuesto.

Se ha tomado en cuenta que el caudal emitido por la industria contiene como contaminantes sólo compuestos fenólicos y una concentración constante a lo largo del tiempo.

3.4.1 APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA ECUATORIANA

Dentro del territorio ecuatoriano la industria petroquímica y el refinado de crudo son actividades que presentan altas concentraciones de compuestos orgánicos, y entre ellos fenoles, en sus efluentes (Prato, 2007). La normativa indica que dichos efluentes deben ser tratados antes de su descarga. Existen investigaciones donde el análisis de las descargas expone concentraciones de $3,99 \pm 0,08$ ppm de fenol en los caudales de descarga de las plantas de tratamiento de aguas residuales de refinerías localizadas en el área de Shushufindi (Muñoz & Paredes, 2014).

Con los datos de eficiencia y comportamiento obtenidos del fotocatalizador sintetizado se analizó el costo que implicaría la aplicación de esta tecnología y los resultados esperados en el caso expuesto.

Para el análisis del ejemplo se planteó que la concentración de fenol de los efluentes es de 4 mg/l, el caudal del efluente es de 200 l/h y que la planta de tratamiento de aguas residuales genera descargas 24 h/día. El objetivo del ejercicio de aplicación fue determinar el costo de generación y el tamaño necesario de la estructura de fotocatalizador que posea la capacidad de degradar el fenol presente del efluente de una concentración de 4 mg/l a 0,01 mg/l, concentración necesaria para cumplir con los reglamentos de la normativa ecuatoriana.

Para este objetivo se hizo uso de las ecuaciones y conceptos:

Línea de tendencia de la gráfica: concentración de fenol vs tiempo

$$C = C_o + kt \quad (5)$$

Donde C representa la concentración final de fenol, C_o la concentración inicial de fenol y t es el tiempo de degradación.

Velocidad de degradación

$$V = \frac{m_d}{t_d} \quad (6)$$

Donde V representa la velocidad de degradación, m_d la masa degradada y t_d el tiempo de degradación.

Carga diaria de contaminante

$$M_{día} = C * Q * T_i \quad (7)$$

Donde C es la concentración de fenol, Q es el caudal del efluente, T_i es el tiempo de funcionamiento diario de la industria.

Tiempo de degradación

$$t = \frac{M_{día}}{V} \quad (8)$$

Donde t representa el tiempo necesario para degradar el fenol, $M_{día}$ es la carga diaria de fenol y V la velocidad de degradación.

3.4.2 ANÁLISIS DE COSTOS

El análisis económico se realizó en tres etapas, en la primera se tomaron en cuenta los costos de los reactivos y maquinaria necesaria para generar un fotocatalizador de nanotubos de TiO_2 de 2x3 cm con puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura y luego se extrapolaron los datos para conocer el costo del fotocatalizador que cuente con un tamaño suficiente para ser usada en el proceso de degradación de fenol presente en la planta de tratamiento de aguas residuales de una refinería.

La segunda etapa es un análisis del consumo energético necesario para la generación de los fotocatalizadores. No se tomó en cuenta los costos generados por la energía eléctrica utilizada para el funcionamiento de la fuente lumínica UV ni la consumida por la maquinaria requerida para la síntesis del fotocatalizador dado que estos valores varían dependiendo de la región, el uso y de la existencia de un subsidio a la energía eléctrica al sector industrial.

Tanto en la primera como en la segunda etapa, se realizan los respectivos análisis para los fotocatalizadores de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$, a su vez se analizan los costos de dichos fotocatalizadores para un tamaño de 6 cm^2 como de 6000 cm^2 .

La tercera etapa es un análisis económico y de consumo energético del reactor necesario para el proceso de tratamiento analizado en un período de tiempo de un año, el costo del reactor consta de dos partes, el fotocatalizador y el reactor UV.

Para calcular el consumo energético del reactor se multiplico el tiempo necesario de cada fotocatalizador para degradar el fenol por el consumo energético de la máquina, luego se proyectó este dato para conocer el consumo energético de un año.

El análisis económico se encuentra en el numeral 4.5.2.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$

4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En la Figura 4.1 se puede observar la morfología de los nanotubos de TiO_2 , su estructura cilíndrica le brinda al material un área de reacción mucho mayor que las películas de TiO_2 e incluso mayor que los nanocables de TiO_2 , lo que contribuye a que mejore su eficiencia como fotocatalizador, el interior de los tubos y la respectiva parte superior son las áreas que más interacción poseen con la fuentes de radiación lumínica, aparte dado que los nanotubos no están unidos entre sí, el área entre los tubos también contribuye en los procesos fotocatalíticos (Arenas, 2016).

FIGURA 4.1 ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE TiO_2

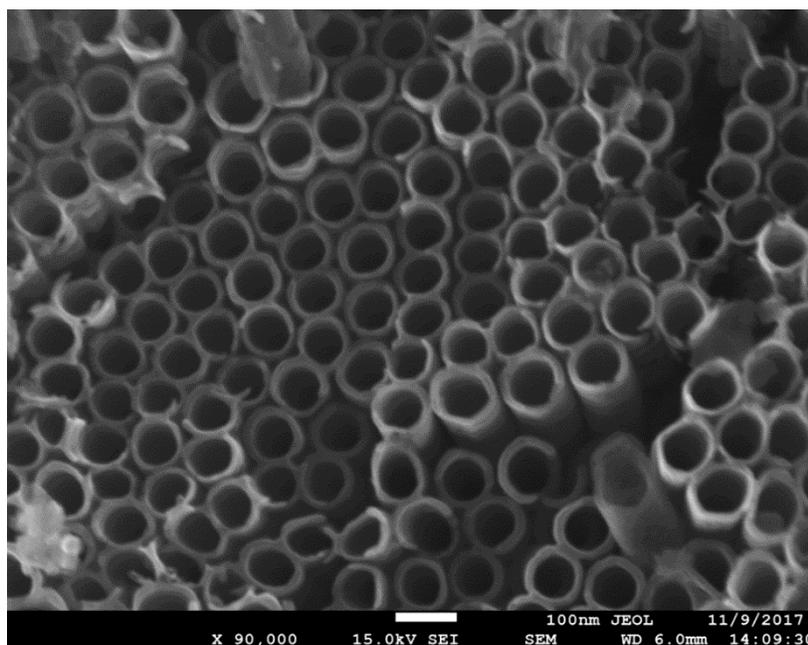


Foto tomada por: Yhann Cortez

Los nanotubos de TiO_2 sintetizados, que muestran una alta homogeneidad entre ellos, tienen 65 ± 9 nm de diámetro interno y 93 ± 13 nm de diámetro externo. Las dimensiones que poseen los nanotubos les permiten albergar en su estructura una variedad de partículas de menor tamaño para mejorar su eficiencia fotocatalítica sin bloquear el paso de luz a los interiores de los nanotubos (González, 2015).

En la Figura 4.2 se puede observar la estructura lateral de los nanotubos de TiO_2 ; al enfocar el haz electrónico del MEB en la parte lateral de los nanotubos se pudo determinar la longitud promedio de los nanotubos la cual oscila alrededor de 800 ± 100 nm, también se puede observar la presencia de impurezas, partículas de polvo o componentes orgánicos, cubriendo parcialmente una parte de la superficie de los nanotubos, este tipo de impurezas, defectos e imperfecciones disminuyen el área expuesta a la radiación lumínica y por consiguiente disminuyen la eficiencia de fotodegradación del material. El uso de la ultrasonificación al momento de limpiar la muestra de nanotubos retira gran parte de las impurezas, además el adecuado manejo y conservación del material cuando no está siendo utilizado en pruebas de fotodegradación, previene la aparición de las mismas (Nevárez, 2017).

FIGURA 4.2 ESTRUCTURA EXTERNA DE NANOTUBOS DE TiO_2

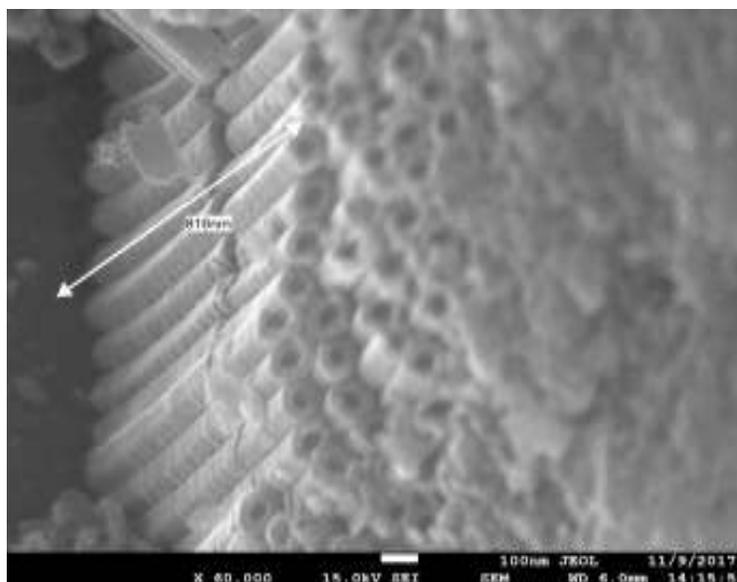


Foto tomada por: Yhann Cortez

Una vez que el proceso de recubrimiento por centrifugación finalizó, los puntos cuánticos se encontraron dispersados en la estructura de los nanotubos. La Figura 4.3 muestra la presencia de nanopartículas CuInS_2 (círculos amarillos) repartidas en la superficie de los nanotubos de TiO_2 , el diámetro encontrado de los puntos cuánticos es de 7-8 nm que comparado con el diámetro de los nanotubos (aproximadamente 65 nm), no poseen la capacidad de interrumpir el paso de luz al interior de los nanotubos. Otra ventaja que se observó durante el análisis de las muestras es que independientemente de la concentración de puntos cuánticos que haya sido añadida a los nanotubos no se encontró la presencia de aglomeraciones de nanopartículas que puedan actuar como impurezas al disminuir el área de exposición de los nanotubos a la luz UV (González, 2015).

FIGURA 4.3 ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$.

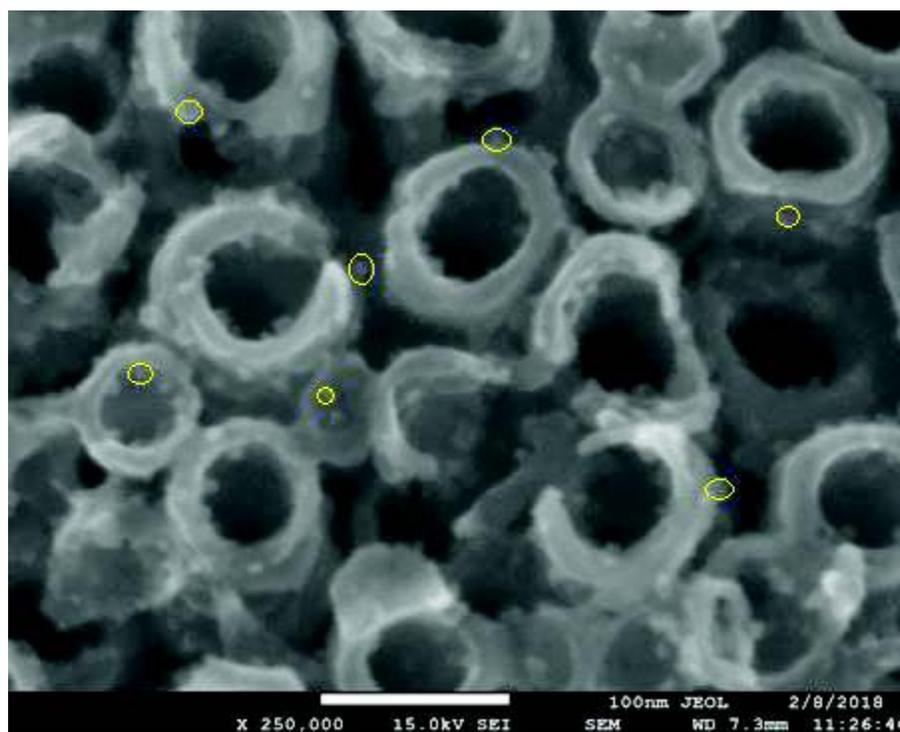


Foto tomada por: Yhann Cortez

En una de las muestras del nuevo fotocatalizador se realizaron varios cortes a las estructuras de los nanotubos con el propósito de observar y analizar su morfología interna. La Figura 4.4 muestra una fracción de la estructura de los nanotubos destruidos, en ella se pudo constatar la presencia de puntos cuánticos (círculos amarillos) a lo largo de toda la estructura interna de los nanotubos de TiO_2 , lo que indica que cuando la fuente de luz UV incide sobre el fotocatalizador, los puntos cuánticos actúan en toda el área de TiO_2 y no solo en su superficie.

FIGURA 4.4 CORTE EN ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$

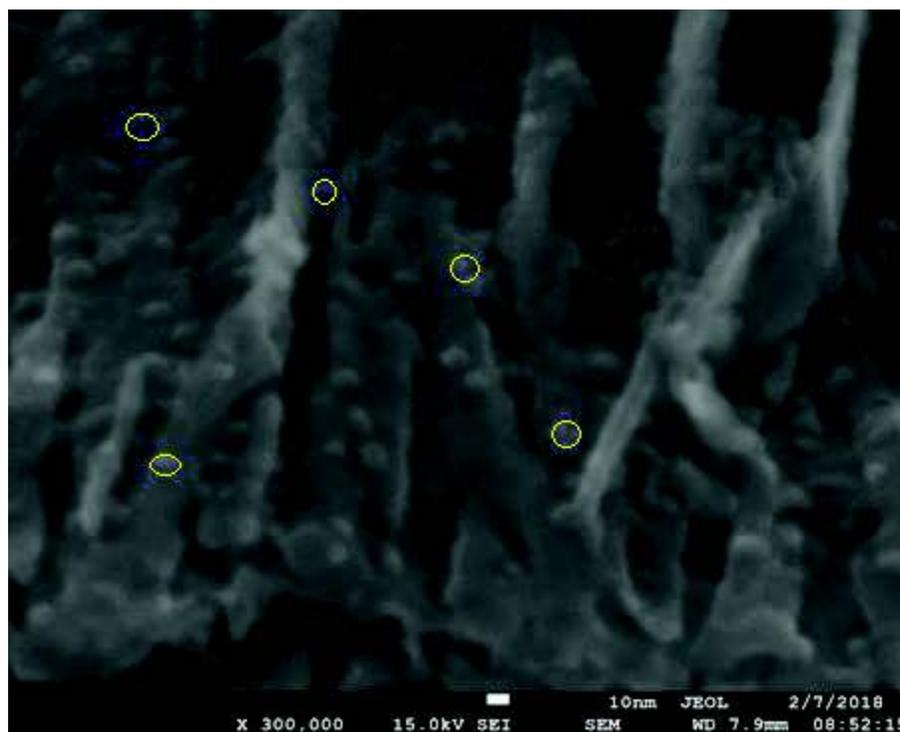


Foto tomada por: Yhann Cortez

4.1.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2

Los puntos cuánticos bajo luz natural tienen aspecto de polvo de partículas semi finas de color grisáceo. Cuando se expone a los puntos cuánticos CuInS_2 dentro de un cuarto oscuro a una fuente de luz ultravioleta, el polvo grisáceo toma un color rojo pardo, este fenómeno se da gracias al confinamiento cuántico que es una de las características principales de los puntos cuánticos (Guzmán, 2004).

Los puntos cuánticos CuInS_2 sintetizados cuyo tamaño observado fue de 7-8 nm de diámetro emitieron fotones con una longitud de onda correspondiente al color rojo pardo que se encuentran cerca del límite del espectro de luz visible. En la Figura 4.5 se observa el color rojizo emitido por los puntos cuánticos sintetizados.

FIGURA 4.5 FOTOGRAFÍA DE PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2 BAJO LUZ UV

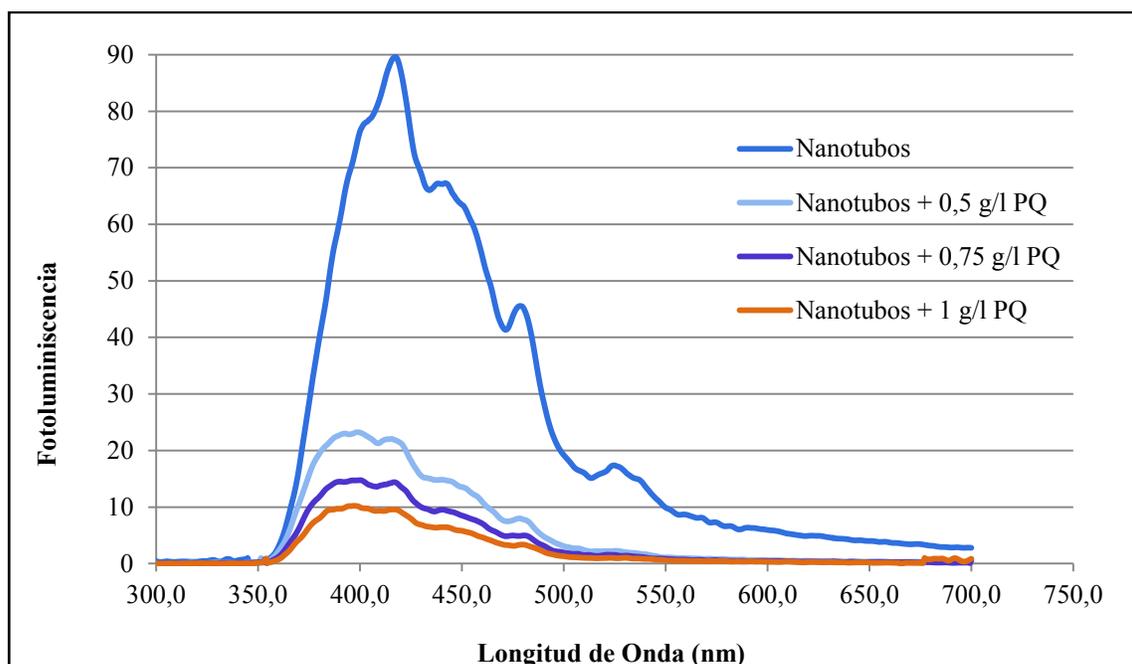


Foto tomada por: Yhann Cortez

4.1.3 FOTOLUMINISCENCIA

La Figura 4.6 muestra el resultado del análisis de fotoluminiscencia para las muestras de nanotubos de TiO_2 con y sin la presencia de puntos cuánticos en su estructura.

FIGURA 4.6 FOTOLUMINISCENCIA DE MUESTRAS DE NANOTUBOS TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2 .



ELABORADO POR: Yhann Cortez

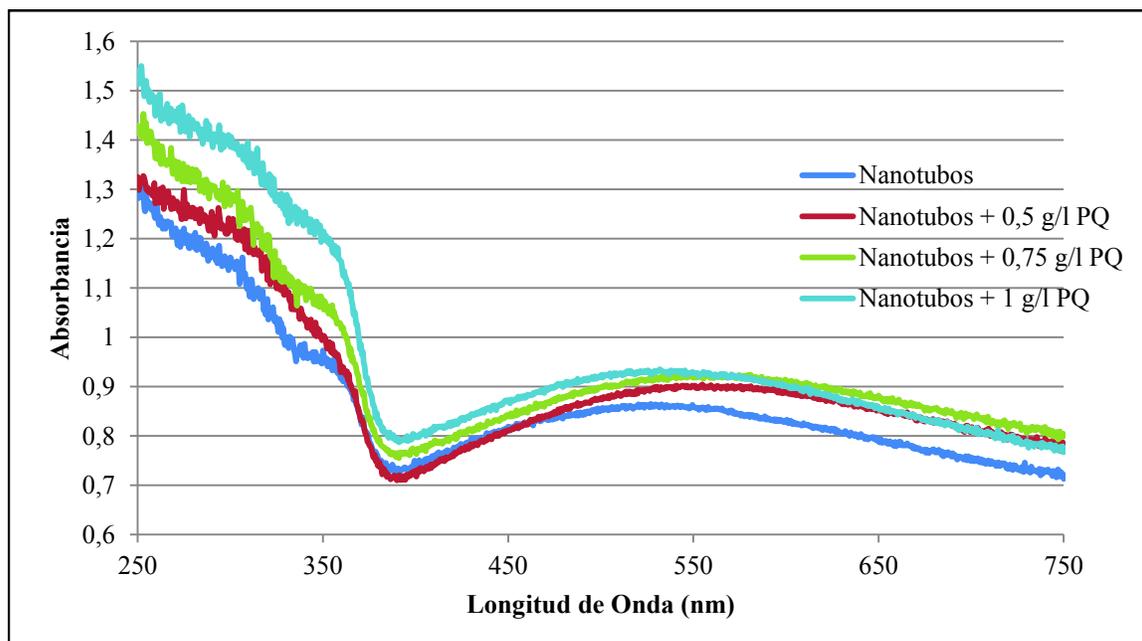
Las muestras de nanotubos con presencia de puntos cuánticos CuInS_2 en su estructura demostraron ser más eficaces en mantener las cargas electrón-hueco separadas, esto indica que los puntos cuánticos CuInS_2 poseen la capacidad de facilitar la separación de cargas del fotocatalizador y a su vez promover los procesos de transferencia de electrones, lo cual influye de manera beneficiosa en los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de fenol (Arellano, 2017).

Se puede observar que conforme aumenta la concentración de puntos cuánticos en la estructura de los nanotubos de TiO_2 , el material mejora su capacidad de separación de pares electrón-hueco, llegando a ser la muestra de nanotubos con 1 g/l de puntos cuánticos, más eficiente que la muestra de nanotubos sin puntos cuánticos en su estructura.

4.1.4 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis

En la Figura 4.7 se puede observar que las muestras de fotocatalizador con la presencia de puntos cuánticos en su estructura absorben una mayor cantidad de energía lumínica que los nanotubos de TiO_2 puros, conforme aumenta la concentración de puntos cuánticos en el material mayor es la absorbancia que se obtiene. La mejora en la absorbancia es mayor en una longitud de onda entre 250 a 400 nm, es decir, en el espectro de luz ultravioleta.

FIGURA 4.7 ABSORBANCIA DE MUESTRAS DE NANOTUBOS TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2 .



ELABORADO POR: Yhann Cortez

El comportamiento de las muestras indica que la presencia de los puntos cuánticos mejoran la eficiencia de los nanotubos de TiO_2 como fotocatalizador al absorber mayor energía lumínica en el rango UV, la mayor absorción de energía se dió en la muestra de nanotubos de TiO_2 con 1 g/l de puntos cuánticos. Bajo una longitud de onda perteneciente al espectro de luz visible la mejora en la absorbancia es mínima lo que reflejaría una baja actividad fotocatalítica con esta radiación (Checa, 2017).

4.2 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE FOTO-DEGRADACIÓN PARA CADA MUESTRA DE TiO_2 Y $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$

Los resultados obtenidos por este análisis dan una clara idea de la evolución del proceso de fotodegradación de fenol a lo largo del tiempo de experimentación. El resultado de interés emitido por el HPLC es el área que existe bajo el pico causado por la presencia de fenol, el cual aparece en un tiempo de retención de 7,3 s.

A continuación, se presenta un ejemplo del cálculo de la concentración de fenol de la muestra y del porcentaje de degradación de fenol a partir de los resultados obtenidos en el análisis HPLC.

Ejemplo de Cálculo

Concentración Inicial = 19,49 mg/l

Área pico_{HPLC} = 536.555

x= Concentración y= Área

$$\text{Área} = (78.465 * \text{Concentración}) + 11.545 \quad (9) \text{ (Ver Anexo I)}$$

$$\text{Concentración} = \frac{(y - 11.545)}{78.465}$$

$$\text{Concentración} = \frac{(536.555 - 11.545)}{78.465}$$

Concentración = 6,69 g/l

$$\% \text{ de Degradación} = \left(1 - \frac{\text{Concentración}}{\text{Concentración inicial}}\right) * 100 \quad (10)$$

$$\% \text{ de Degradación} = \left(1 - \frac{6,69}{19,49}\right) * 100$$

% de Degradación = 65,67%

Al realizar el tratamiento de todos los datos obtenidos sobre las muestras de fenol utilizando HPLC, se construyó la Tabla 4.1 que presenta un resumen de los porcentajes de degradación en cada tiempo y de cada muestra analizada.

TABLA 4.1 RESULTADOS FINALES DE LAS PRUEBAS DE FOTO-DEGRADACIÓN DE FENOL

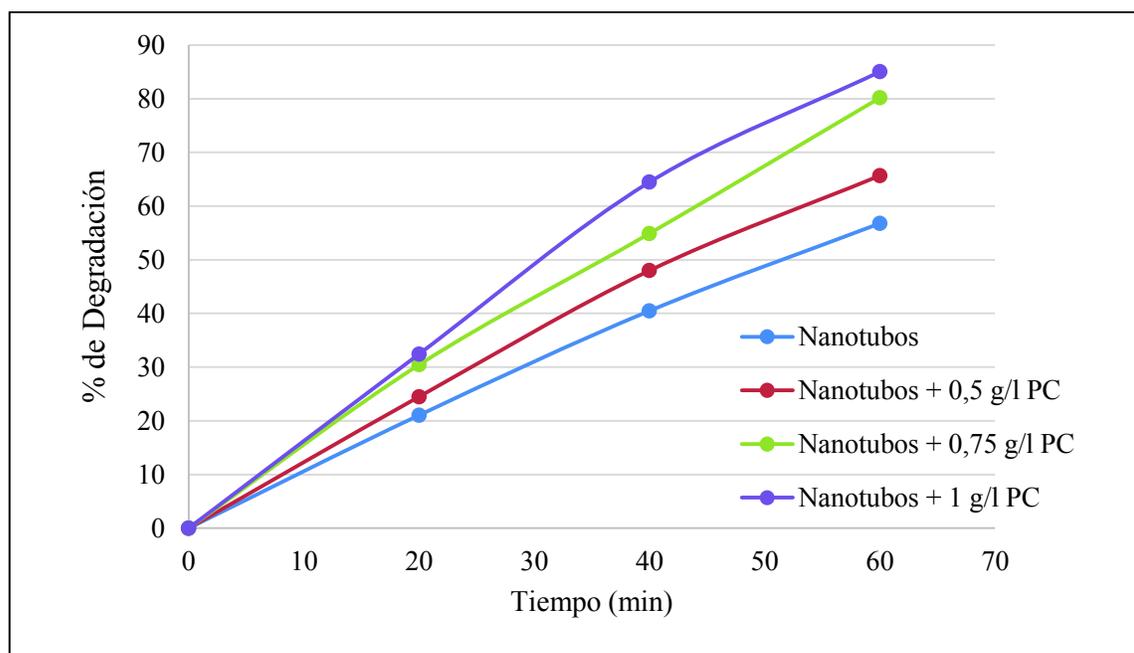
Muestra	Concentración de Puntos Cuánticos CuInS ₂ (g/l)	Tiempo (min)	Área HPLC (señal)	Concentración de Fenol (mg/l)	% Degradación
Nanotubos de TiO ₂	0 g/l	0	1.581.358	20,01	0,00
		20	1.251.403	15,80	21,02
		40	945.705	11,91	40,49
		60	690.492	8,65	56,75
Nanotubos de TiO ₂ con Puntos Cuánticos en su estructura	0,5 g/l	0	1.540.835	19,49	0,00
		20	1.166.276	14,72	24,49
		40	807.022	10,14	47,98
		60	536.555	6,69	65,67
	0,75 g/l	0	1.528.167	19,33	0,00
		20	1.066.557	13,45	30,44
		40	695.682	8,72	54,89
		60	312.450	3,83	80,16
	1 g/l	0	1.521.954	19,25	0,00
		20	1.031.954	13,00	32,44
		40	548.308	6,84	64,46
		60	237.648	2,88	85,03

ELABORADO POR: Yhann Cortez

4.3 COMPARACIÓN DE LAS EFICIENCIAS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS NANOTUBOS CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS EN SU ESTRUCTURA

En la Figura 4.8 se puede observar claramente que conforme aumenta la concentración de puntos cuánticos en la estructura de los nanotubos de TiO_2 , también aumenta el porcentaje de degradación de fenol en el tiempo de experimentación de 60 min. Analizando la Figura 4.9 se puede constatar que los puntos cuánticos CuInS_2 efectivamente actúan como fotosensibilizadores de los nanotubos, que contribuyen en la absorción de energía lumínica y a la excitación de electrones de la banda de valencia del fotocatalizador, el aumento de la eficiencia de fotodegradación de fenol se puede atribuir a un incremento del tamaño de la banda prohibida del fotocatalizador (Legrini, Oliveros & Braun, 1993).

FIGURA 4.8 EVOLUCIÓN DEL % DE DEGRADACIÓN DE FENOL EN EL TIEMPO DE PRUEBA.



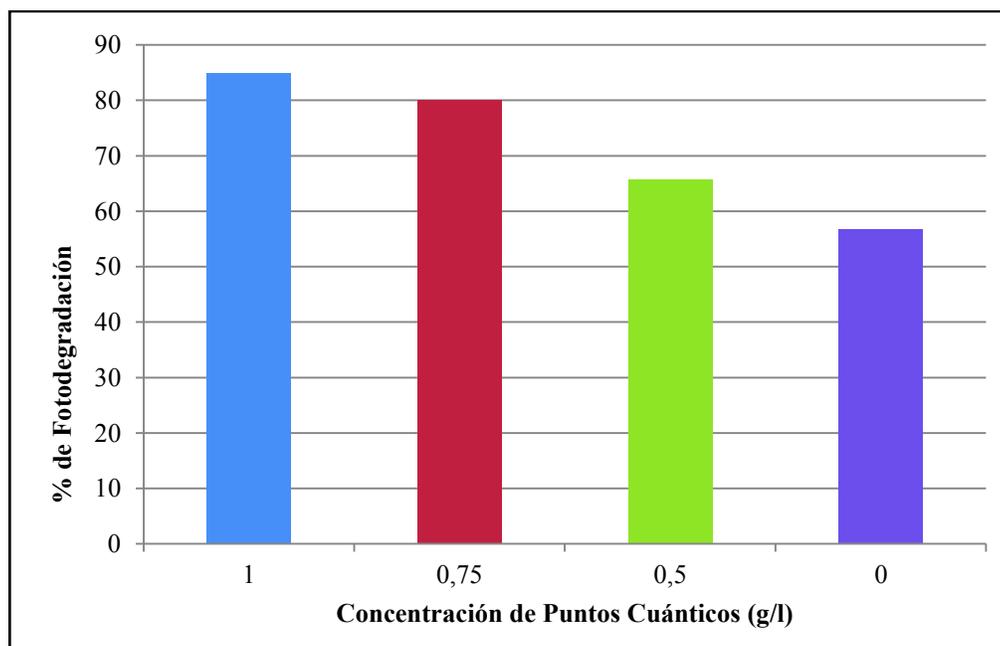
ELABORADO POR: Yhann Cortez

4.4 CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE PUNTOS CUÁNTICOS

La presencia de puntos cuánticos CuInS_2 en la estructura de los nanotubos de TiO_2 definitivamente aumenta la eficiencia del material como fotocatalizador y a su vez en la eficiencia de fotodegradación de compuestos orgánicos como el fenol. En la investigación realizada se escogieron 3 concentraciones de puntos cuánticos (0,5; 0,75; 1 g/l) para analizar su influencia en los nanotubos de TiO_2 ; conforme aumenta la concentración de puntos cuánticos lo hace también la eficiencia del fotocatalizador, no se utilizaron concentraciones mayores de puntos cuánticos para no sobresaturar la estructura de nanotubos ni promover la creación de agregados que disminuyan considerablemente la eficiencia del material (Nevárez et al., 2017).

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas expuestos en la Figura 4.9 muestran que la concentración óptima de puntos cuánticos CuInS_2 para los nanotubos de TiO_2 es de 1 g/l.

FIGURA 4.9 PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN FINAL DE FENOL DE NANOTUBOS DE TiO_2 CON Y SIN PUNTOS CUÁNTICOS CuInS_2



ELABORADO POR: Yhann Cortez

Al analizar la línea de tendencia de la curva generada por los datos del fotocatalizador con 1 g/l de puntos cuánticos (Figura 4.10) se encontró la ecuación que define la relación entre concentración de fenol y el área mostrada por el HPLC.

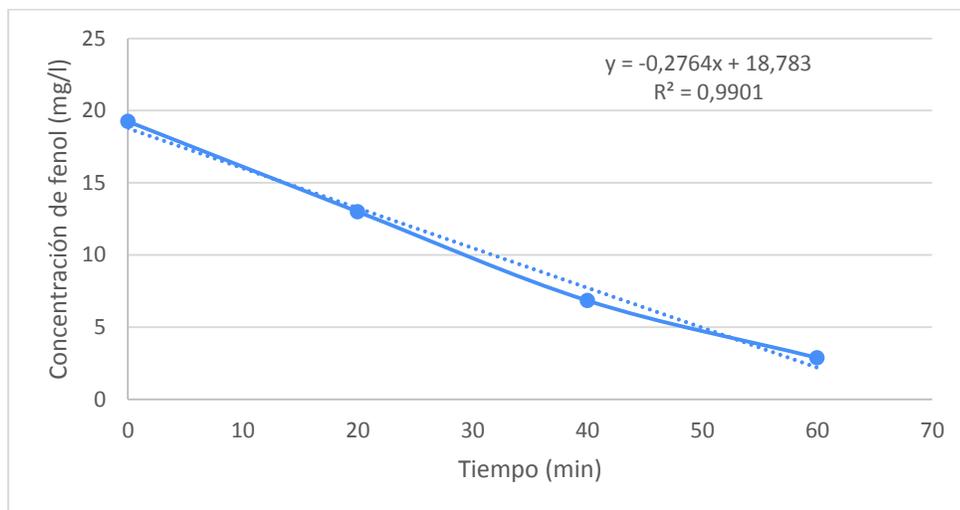
$$y = 18.783 - 0.2764x \quad (11)$$

y= concentración de fenol

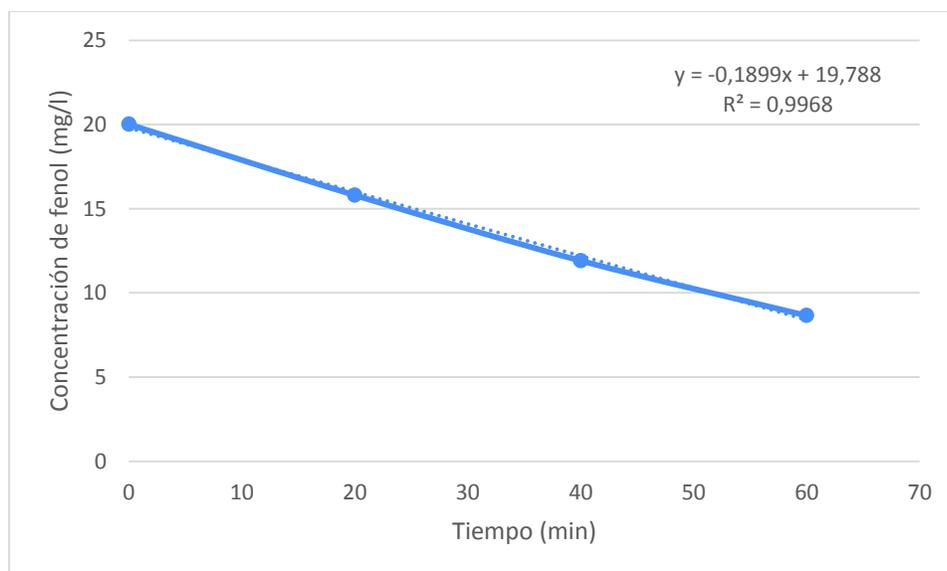
x= tiempo de reacción

El R^2 de la ecuación de la recta es 0,9901 indicando que las variables concentración y área mostrada por el HPLC se ajustan fuertemente a la ecuación de la recta.

Analizando la Figura 4.10 y 4.11 de concentración de fenol vs tiempo de degradación de los fotocatalizadores de nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ (1 g/l) respectivamente, se observa que la reacción de fotodegradación de fenol es de orden cero con respecto a la degradación de fenol y por lo tanto la velocidad de reacción es constante, siempre que la intensidad de la radiación se mantenga constante y provoque la máxima capacidad de generación de pares electrón-hueco del fotocatalizador; no depende de la concentración del contaminante, pero si del área del fotocatalizador (Blanco et al., 2001).

FIGURA 4.10 CONCENTRACIÓN DE FENOL VS TIEMPO (TiO₂-CuInS₂)

ELABORADO POR: Yhann Cortez

FIGURA 4.11 CONCENTRACIÓN DE FENOL VS TIEMPO (TiO₂)

ELABORADO POR: Yhann Cortez

4.5 IMPLICACIONES AMBIENTALES

4.5.1 APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA ECUATORIANA

Para la solución del ejemplo de la refinería de Shushufindi se analizó primero la carga total diaria emitida por la planta de tratamiento de aguas residuales.

Concentración de fenol en el efluente = 4 mg/l

$Q = 200 \text{ l/h}$

$T_i = 24 \text{ h/día}$

$$M_{\text{día}} = \frac{4 \text{ mg}}{\text{l}} * \frac{200 \text{ l}}{\text{h}} * \frac{24 \text{ h}}{\text{día}} * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ mg}} = \frac{19,2 \text{ kg}}{\text{día}}$$

Luego haciendo uso de la ecuación de la recta de la reacción obtenida anteriormente, se calculó el tiempo necesario para la degradación del fenol de 9 ml de una concentración de 4 mg/l a 0,1 mg/l, concentración a la cual se cumplirá la normativa ambiental ecuatoriana.

$$C = C_o + kt \tag{8}$$

$$\frac{0,1 \text{ mg}}{\text{l}} = \frac{4 \text{ mg}}{\text{l}} - 0,2764 * t$$

$$t = 14,11 \text{ min}$$

Ahora que ya se tiene el tiempo y que el volumen de la solución de fenol en el reactor fue de 0,09 l, se puede calcular la velocidad de fotodegradación, la cantidad de fenol degradado en los 14,11 min se calcula de la siguiente manera:

$$C = \frac{m}{v} \quad (9)$$

$$\frac{4 \text{ mg}}{l} = \frac{m}{0,09 \text{ l}}$$

$$m = 0,36 \text{ mg de fenol}$$

$$V = \frac{m_d}{t_d} \quad (10)$$

$$V = \frac{0,36 \text{ mg}}{14,11 \text{ min}}$$

$$V_{\text{lámina } 3 \times 2} = \frac{0,025 \text{ mg}}{\text{min}}$$

Dado que la reacción corresponde al orden cinético cero, el único factor que influye en la velocidad de reacción es el tamaño de la lámina del fotocatalizador, por lo tanto al aumentar el área de la lámina en 1.000 veces, la velocidad también aumentará en 1.000 veces. Dado que el área de la lámina actual es de 6 cm² se calcula la velocidad de una lámina de fotocatalizador de nanotubos decorados de 6.000 cm².

$$V = \frac{0,025 \text{ mg}}{\text{min}} \times 1000$$

$$V_{\text{lámina } 6000 \text{ cm}^2} = \frac{25 \text{ mg}}{\text{min}}$$

Finalmente, se determinó el tiempo necesario para degradar la carga diaria de fenol de la planta de tratamiento de aguas residuales.

$$t = \frac{M_{\text{día}}}{V} \quad (11)$$

$$t = 19.200 \text{ mg} \times \frac{\text{min}}{25 \text{ mg}}$$

$$t = 768 \text{ min} = 12,8 \text{ h}$$

El tiempo de degradación que se muestra es óptimo y teórico, puede variar o alargarse debido a limitaciones como factores del diseño del reactor, eficiencia de mezcla, aireación o presencia de otros contaminantes.

Se realizó el mismo proceso para el caso de estudio de Shushufindi con la muestra de nanotubos de TiO_2 sin presencia de puntos cuánticos CuInS_2 , de esta manera se puede comparar la aplicabilidad de ambos materiales incluyendo el ámbito económico que se presenta más adelante.

Los resultados del análisis fueron los siguientes:

Ecuación de la recta

$$C = C_o + kt$$

$$C = 19,788 - 0,1899t$$

$$R^2 \quad 0,9968$$

Velocidad de degradación lámina 6 cm^2

$$0,017 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

Velocidad de degradación lámina 6000 cm^2

$$17,53 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

Tiempo de degradación

$$1095,3 \text{ min} = 18,25 \text{ h}$$

Los resultados mostraron que la lámina de nanotubos de TiO_2 decorada con 1 g/l de puntos cuánticos lograría degradar la carga de fenol en 5,45 horas menos que la lámina de nanotubos de TiO_2 sin puntos cuánticos.

4.5.2 ANÁLISIS ECONÓMICO

4.5.2.1 Costos de reactivos y maquinaria

La Tabla 4.2 muestra los costos de los reactivos y solventes requeridos dentro de la síntesis del fotocatalizador.

TABLA 4.2 COSTO DE REACTIVOS

Reactivos	Costo (USD)	Presentación
Titanio	170,66	15 x 15 cm
Acetona	4,75	1 l
Iso Propanol	4,75	1 l
Metanol	4,75	1 l
Etilen Glicol	4,75	1 l
Fluoruro de Amonio	19,91	500 g
Iodato de Cobre	5,28	100 g
Dodecanetiol	49,76	100 ml
Ácido Oléico	4,66	1 l
Octadeceno	37,63	100 ml
Estearato de Indio	106,50	45 g
Azufre	1,00	1 kg
Etanol	4,75	1 l

FUENTE: (Sigma Aldrich, 2018)

Dado que los reactivos necesarios para sintetizar un fotocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ difieren de los reactivos requeridos para un fotocatalizador de sólo TiO_2 se presentan los costos de dichos fotocatalizadores por separado en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3 COSTO DE REACTIVOS PARA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Tipo de Fotocatalizador	Área (cm ²)	Costo reactivos (USD)
<i>TiO₂</i>	6	209,56
	6.000	7.186,28
<i>TiO₂-CuInS₂</i>	6	419,14
	6.000	25.976,22

Elaborado por: Yhann Cortez

La Tabla 4.4 muestra los costos referenciales de la maquinaria necesaria para la síntesis del fotocatalizador *TiO₂* y *TiO₂-CuInS₂*.

TABLA 4.4 COSTO DE MAQUINARIA

Maquinaria	Costo <i>TiO₂-CuInS₂</i> (USD)	Costo <i>TiO₂</i> (USD)
Centrifugador	900	
Fuente de Voltaje	230	230
Mufla	1.460	1.460
Horno	4.000	4.000
Ultrasonido	287	287
Fuente de Calor	2.500	
Lámpara de Xenón	1.500	1.500
Total	10.877	7.477

Elaborado por: Yhann Cortez

Con los datos obtenidos previamente, se puede conocer el costo referencial final del fotocatalizador de área 6.000 cm², el cual se presenta en la Tabla 4.5

TABLA 4.5 COSTO DE FOTOCATALIZADORES

Fotocatalizador	Reactivos (USD)	Maquinaria (USD)	Total (USD)
<i>TiO₂</i>	7.186,28	7.477	14.633,28
<i>TiO₂-CuInS₂</i>	25.976,22	10.877	36.853,22

Elaborado por: Yhann Cortez

4.5.2.2 Consumo energético para la generación del fotocatalizador

La Tabla 4.6 muestra el consumo energético necesario de la maquinaria para la síntesis del fotocatalizador TiO_2 y $TiO_2-CuInS_2$ de área 6 cm^2 .

TABLA 4.6 CONSUMO ENERGÉTICO DE MAQUINARIA

Maquinaria	Tiempo de Uso (h)	Watts x Hora	Consumo energético (kwh)
Centrifugador	0,67	190	0,1273
Fuente de Voltaje	1	552	0,552
Mufla	4,6	1.400	6,44
Horno	24	1.600	38,4
Ultrasonido	1	120	0,12
Fuente de Calor	1,5	220	0,22
Lámpara de Xenón	1	1.000	1,5

Elaborado por: Yhann Cortez

La Tabla 4.7 muestra el consumo energético que se requiere para la síntesis del fotocatalizador de TiO_2 y $TiO_2-CuInS_2$.

TABLA 4.7 CONSUMO ENERGÉTICO SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADOR

Tipo de Fotocatalizador	Área (cm^2)	Consumo energético para síntesis (kwh)
TiO_2	6	47,01
	6.000	47.012
$TiO_2-CuInS_2$	6	47,35
	6.000	47.359,3

Elaborado por: Yhann Cortez

4.5.2.3 Costo de aplicación para ejemplo de planta de tratamiento

El costo referencial de un reactor cilíndrico de luz UV de dimensiones (largo = 2,18 m; diámetro = 0,71 m) con una potencia máxima de radiación UV de 990 W,

características suficientes para replicar los ensayos en laboratorio, es de 26.220 USD (BIO&NAM, 2018). La Tabla 4.8 muestra el costo final del reactor con los diferentes fotocatalizadores sintetizados.

TABLA 4.8 COSTO DE REACTOR

Tipo de Fotocatalizador	Área (cm²)	Costo reactor UV (USD)
<i>TiO₂</i>	6.000	40.833,28
<i>TiO₂-CuInS₂</i>	6.000	63.073,22

Elaborado por: Yhann Cortez

A continuación, la Tabla 4.9 presenta el consumo energético del reactor con cada fotocatalizador requerido para degradar el fenol del efluente por día y por año.

TABLA 4.9 CONSUMO ENERGÉTICO EN EL TIEMPO

Tipo de Fotocatalizador	Área (cm²)	Consumo energético por día (kwh)	Consumo energético por año (kwh)
<i>TiO₂</i>	6.000	60,23	21.983,95
<i>TiO₂-CuInS₂</i>	6.000	42,24	15.417,6

Elaborado por: Yhann Cortez

En la Tabla 4.10 se presenta un resumen de las diferencias entre los dos fotocatalizadores analizados.

TABLA 4.10 FOTOCATALIZADORES NANOTUBOS $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$ y TiO_2

Fotocatalizador	$\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$	TiO_2
Costo de generación (USD)	14.663,28	36.853,2
Consumo energético de generación (kwh)	47.012	47.359,3
Costo reactor de aplicación (USD)	40.883,28	63.073,22
Consumo energético anual de reactor de aplicación (kwh)	15.417,6	21.983,95
Tiempo diario de degradación de fenol (h)	12,8	18,25

Elaborado por: Yhann Cortez

La Tabla 4.10 muestra que en la fase de síntesis de los fotocatalizadores y del reactor a ser aplicado, el material de nanotubos de TiO_2 es más viable y económico que el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-CuInS}_2$, sin embargo, los nanotubos de TiO_2 con puntos cuánticos en su estructura poseen una mayor eficiencia de fotodegradación que influye en un menor consumo energético a largo plazo y a su vez en un menor tiempo necesario para la degradación del contaminante, abriendo un espacio para el aumento de la capacidad de degradación de la planta de tratamiento de agua residual analizada como ejemplo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- La metodología utilizada permitió la síntesis de un fotocatalizador activo bajo luz UV capaz de degradar fenol de manera satisfactoria. Los nanotubos de TiO_2 tuvieron una forma cilíndrica con dimensiones de diámetro externo de 93 nm, diámetro interno 65 nm, una longitud de 800 nm, los puntos cuánticos CuInS_2 sintetizados tienen un diámetro de 7-8 nm que al ser excitados con luz UV emiten fotones de color rojo pardo.
- La adición de puntos cuánticos a los nanotubos generó mejoras en el comportamiento del material como fotocatalizador al incrementar la absorción de energía lumínica, disminuir la recombinación de pares hueco-electrón y aumentar la eficiencia de fotodegradación de fenol en solución.
- La muestra de nanotubos que obtuvo los mejores resultados es la de concentración de 1 g/l de puntos cuánticos CuInS_2 con un porcentaje de degradación del 85% del fenol presente en la solución acuosa sintética en 60 min de exposición a la fuente lumínica UV.
- La cinética de la reacción de degradación de fenol en el proceso fotocatalítico es de orden cero en el rango de concentraciones y bajo las condiciones analizadas.
- El costo de generación de una lámina de 6 cm^2 del fotocatalizador de nanotubos de TiO_2 con puntos cuánticos CuInS_2 es de \$419,14; mientras que el costo para generar una lámina de 6.000 cm^2 del mismo fotocatalizador es de aproximadamente \$25.976,22.

- La tecnología generada puede tratar efluentes con residuos fenólicos de industrias de refinación de crudo para que se cumpla con los niveles de concentración de fenoles en descargas según la normativa ecuatoriana, siempre que la carga de contaminante sea constante, únicamente de fenol y se mantengan las condiciones de aireación, mezcla e irradiación de luz UV necesarias para replicar la metodología de éste trabajo.

5.2 RECOMENDACIONES

- Dado que tanto los nanotubos con puntos cuánticos en su estructura como los nanotubos sin la presencia de puntos cuánticos cuentan con la capacidad de degradar la carga diaria de fenoles de una planta de tratamiento de aguas residuales de una refinería de crudo se recomienda el uso del fotocatalizador sin puntos cuánticos puesto que pese a que requiere de mayor tiempo para degradar el fenol presente, es una opción mucho más económica y por lo tanto más viable.
- Desarrollar nanocristales y puntos cuánticos que logren la activación de los nanotubos de TiO_2 bajo luz solar, es decir energía lumínica con una longitud de onda perteneciente al espectro de luz visible para disminuir los costos de operación y poder aprovechar la energía renovable disponible.
- Generar puntos cuánticos cuya estructura esté basada en elementos químicos de baja o nula toxicidad ambiental como los puntos de carbono o grafeno, omitiendo el uso de compuestos como indio, cadmio, plomo entre otros.
- Realizar pruebas del material sintetizado con soluciones que contengan dos o más compuestos orgánicos contaminantes o contaminantes orgánicos persistentes como el benceno y realizar también pruebas en fase gaseosa.
- Realizar pruebas del material sintetizado con aguas reales de descargas industriales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aigner, E. (1998). *Concentrations and Enantiomeric Ratios of Organochlorine Pesticides in Soils from the U.S. Corn Belt. Environmental Science and Technology*, 1162-1168.
- Arellano, P. (2017). *Preparación, caracterización y aplicación de nanopartículas de TiO_2 dopado con metales de tierras raras para la degradación de fenol en aguas sintéticas bajo luz visible. Escuela Politécnica Nacional.*
- Arenas, A. (2016). *Síntesis y Caracterización de Nanotubos de Dióxido De Titanio. INAOE.*
- Arrebola, J. (2007). *Evaluación de la Exposición Humana a Compuestos Orgánicos Persistentes e Identificación de Factores de Riesgo. Universidad de Granada.*
- Bajorowicz, K. M.-M. (2017). *Quantum dot-decorated semiconductor micro- and nanoparticles: A review of their synthesis, characterization and application in photocatalysis. Advances in Colloid and Interface Science.*
- Barros, & Villaescusa. (2011). *Puntos cuánticos: nueva aportación de la nanotecnología en investigación y medicina. Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 69-102.
- Beiser, A. (1963). *Concepts of modern physics. Tokyo: McGraw-Hill Book Company.*
- Beltman, D. (2009). *Contaminación Química Petróleo y Salud en la Región Oriente del Ecuador. Stratus.*
- Benavides, H., & Esperanza, G. (2007). *Información Técnica sobre Gases Efecto Invernadero y Cambio Climático. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.*

- Bernal, M. (2012). *Contaminación del agua por plaguicidas*. R. Pérez, *Agricultura y Contaminación del Agua* (págs. 79-108). México D.F.: UNAM, Instituto de Investigaciones Económicas.
- Blanco, Malato, Estrada, Bandala, Leal, & Gelover. (2001). *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*. Universidad Nacional de General San Martín.
- Brander, M. (2012). *Greenhouse gases, CO₂, CO₂e, and carbon: What do all these terms mean?* *Econometrica*.
- Cartagena, C. (2011). *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos*. *Revista Lasallista de Investigación*, 143-153.
- Checa, M. (2017). *Degradación Fotocatalítica de Fenol con Dióxido de Titanio (TiO₂) Sintetizado en Líquidos Iónicos*. Escuela Politécnica Nacional.
- Chen, J. H. (2013). *Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes and Their Applications in Photoelectrochemical Water Splitting and Supercapacitors*. *Langmuir*, 5911–5919.
- Chuang, Lin, & Liu. (2014). *Emission-Tunable CuInS₂/ZnS Quantum Dots: Structure, Optical Properties, and Application in White Light-Emitting Diodes with High Color Rendering Index*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15379-15387.
- Correcher, V., & Gracia, J. (2015). *Técnicas Luminiscentes. Análisis químico mediante técnicas espectroscópicas moleculares*.
- Díaz, N., Ruiz, A., & Reyes, E. (2013). *Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. *Bioquímica y Biología Molecular*.
- Elorriaga, Y., Marino, D., & Ronco, A. (2012). *Contaminantes emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente*. 7mo Congreso de Medio Ambiente. Argentina.

- Fainstein, & Hallberg. (s.f.). *Confinamiento cuántico en sistemas nanoscópicos*. CNEA.
- FAO. (2017). *Indicators: Measuring up to the 2030 Agenda for Sustainable Development*. FAO and the SDG's.
- Farrera, L. (2008). *Conductores semiconductores y aislantes*. Física Moderna.
- Fontes, A., & Lira, R. (2014). *Quantum Dots in Biomedical Research*. Biomedical Engineering.
- Fujishima, A., Rao, T., & Tryk, D. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 , 1-21.
- Gomez, C. (2012). *El Desarrollo sostenible: Conceptos básicos, alcance y criterios para su evaluación*. UNESCO, 91-111.
- González, V. (2015). *Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones*. Universidad Carlos III de Madrid.
- Grabowska, Marchelek, Klimczuk, Lisowski, & Zaleska-Medynska. (2017). *TiO₂/SrTiO₃ and SrTiO₃ microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV-vis responsible photoactivity and mechanism*. *Journal of Catalysis*, 159–173.
- Gutierrez, M. (2008). *Efecto del confinamiento cuántico en las propiedades ópticas de los nanomateriales*. Nanotecnología.
- Guzmán, D. (2004). *Propiedades Electrónicas y Ópticas de Nanoestructuras de Silicio*. Instituto Politécnico Nacional.
- Harada, M. (2008). *Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution*. *Critical Reviews in Toxicology*, 1-24.
- Hashimoto, Irie, & Fujishima. (2005). *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 8269–8285.

- Huidong, H. L.-S. (2017). *Thick-Shell CuInS₂/ZnS Quantum Dots with Suppressed “Blinking” and Narrow Single-Particle Emission Line Widths*. *Nano Letters*, 17, 1787-1795.
- INEC. (2016). *Información Ambiental en la Agricultura 2016*. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos.
- INSHT, I. N. (2011). *Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del fenol*. Obtenido de: *Documentación límites exposición profesional*: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORES%20LIMITE/Doc_Toxicologica/Ficheros%202011/DLEP%2063%20Fenol.pdf
- Kamat, J. Y. (2014). *Size-Dependent Photovoltaic Performance of CuInS₂ Quantum Dots Sensitized Solar Cells*. *Chemistry of Materials*, 7221-7228.
- Kazlas, P. (2016). *High-efficiency quantum-dot light-emitting diodes (QLEDs)*. *Electronics Europe*.
- Kobylanski, P. M.-M. (2018). *TiO₂-CoxOy composite nanotube arrays via one step electrochemical anodization for visible light – induced photocatalytic reaction*. *Surfaces and Interfaces*.
- Kozak, M. P.-M. (2018). *Electrochemically Obtained TiO₂/CuxOy Nanotube Arrays Presenting a Photocatalytic Response in Processes of Pollutants Degradation and Bacteria Inactivation in Aqueous Phase*. *Catalyst*, 8.
- Kryshev, I., & Sazykina, T. (1998). *Radioecological effects on aquatic organisms in the areas with high levels of radioactive contamination: environmental protection criteria*. *Radiation Protection Dosimetry*, 187-191.
- Lázaro, Vila, & López. (2005). *Presencia de fenoles en aguas cubanas*. GEOCUBA Estudios Marinos.

- Ledentsov, Ustinov, Shchukin, Kop'ev, & Alferov. (1997). *Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers* „Review. *Semiconductors*, 385-410.
- Legrini, Oliveros, & Braun. (1993). *Photochemical Processes for Water Treatment* . *Chemical Reviews*, 671-698.
- León, E. (1984). *La resina fenólica y su aplicación en la industria del tablero*. ICIDCA, 24-29.
- Macak, Tsuchiya, & Ghicov. (2007). *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3-18.
- Mader, S. (2004). *Biología*. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana.
- MAE. (2015). *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua. Texto unificado de legislación secundaria del ministerio del ambiente*.
- Magalhães, Andrade, L., Nuñez, O., & Mendes. (2017). *Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoinactivation*. *Advance Materials Science*, 91-129.
- Martinez, Segovia, & López. (2012). *Determinación de polifenoles totales por el método de FolinCiocalteu*. *Departamento de Tecnologia de Alimentos*.
- Marzo, M. (2006). *El hombre del hidrocarburo y el ocaso de la era del petróleo*. *Mientras Tanto*, 105-121.
- Mazierski P., J. Ł. (2017). *The ILs-assisted electrochemical synthesis of TiO₂ nanotubes: the effect of ionic liquids on morphology and photoactivity*. *Applied Catalysis B: Environmental*.

- Mazierski Paweł, J. N. (2017). *Highly Visible-Light-Photoactive Heterojunction Based on TiO₂ Nanotubes Decorated by Pt Nanoparticles and Bi₂S₃ Quantum Dots. The Journal of Physical Chemistry, 17215–17225.*
- Mazierski, P., Lisowski, W., & Grzyb, T. (2016). *Enhanced photocatalytic properties of lanthanide-TiO₂ nanotubes: An experimental and theoretical study. Applied Catalysis B: Environmental.*
- McMurry, J., & Castellion, M. (1999). *Fundamentals of General, Organic and Biological Chemistry. New Jersey: Prentice Hill.*
- Mejía, Ocampo, Restrepo, & Marín. (2010). *Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. Información Tecnológica, 33-42.*
- Mital, & Tripathi. (2011). *A review of TiO₂ nanoparticles. Chinese Science Bulletin, 1639-1657.*
- Muñoz, F., & Paredes, A. (2014). *Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones con peróxido de hidrógeno . Revista Politécnica, 16-21.*
- Naik, A. (1975). *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil . Colaboraciones.*
- Nevárez, & Espinoza. (2017). *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. Avances en Química.*
- Nevárez, M. C. (2017). *Síntesis de Nanotubos de Dióxido de Titanio Modificados con Óxidos Metálicos Para su Uso Como Fototacalizadores. Escuela Politécnica Nacional.*
- Nevárez-Martínez, M. K.-M.-M. (2017). *Self-Organized TiO₂-MnO₂ Nanotube Arrays for Efficient Photocatalytic Degradation of Toluene. Molecules .*

- Olmo, & Nave. (2003). *El Dopado de Semiconductores. Hyper Physics*.
- OMS. (2017). *Organización Mundial de la Salud. Obtenido de Enfermedades Diarréicas. Recuperado de: <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/diarrhoeal-disease>*
- ONUDI. (2016). *El rol de la tecnología y la innovación en el desarrollo industrial inclusivo y sostenible. Informe sobre el Desarrollo Industrial 2016*.
- Oxiquim. (2007). *Programa Institucional de Salud y Seguridad Ambiental: Fenol. Hoja de datos de seguridad de productos*.
- Palacios, A., & América, L. (1997). *Introducción a la Toxicología Ambiental. ECO, 333-358*.
- Perdomo, G. (2002). *Plásticos y Medio Ambiente. Revista Iberoamérica Polímeros*.
- Pérez, R. (2012). *La contaminación agrícola del agua: aspectos generales y teoría. En Agricultura y Contaminación del Agua (págs. 23-44). México D.F.: UNAM, Instituto de Investigaciones Económicas*.
- Perkin-Elmer. (1999). *LS-50B User's Guide*.
- Pons, Pic, Lequeux, Cassette, Bezdetnaya, & Guillemin. (2010). *Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. ACS Nano, 2531-2538*.
- Porta, Kogevinas, Zumeta, Sunyer, & Ribas. (2002). *Concentraciones de compuestos tóxicos persistentes en la población española: el rompecabezas sin piezas y la protección de la salud pública. Gac Sanit, 257-266*.
- Prato, D. (2007). *Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación*.

- Prieto, C. A. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 29-44.
- Primo, E. (2007). *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Barcelona: Reverté.
- Prochownik, Mazierski, Lisowski, & Zaleska. (2018). Facile formation of self-organized TiO₂ nanotubes in electrolyte containing ionic liquid - ethylammonium nitrate and their remarkable photocatalytic properties. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*.
- Raffo, E., & Ruiz, E. (2014). Caracterización de las aguas residuales y la demanda bioquímica de oxígeno. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial: Diseño y Tecnología*, 71-80.
- RAOHE. (1998). *Reglamento Ambiental de Operaciones Hidrocarburíferas del Ecuador*.
- Reiss, Li, Daou, Texier, Thi, Chi, . . . Liem. (2009). Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chemistry of Materials*, 2422-2429.
- Rojas, Corea, Gómez, Muñoz, Hernandez, & Navarro. (2018). Optical properties of CdSe nanoparticles synthesized by hot injection in air. *Revista Mexicana de Física*, 275-282.
- Rosales. (2013). *Teoría enlace químico*. Química.
- Roy, P. B. (2011). TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 2904-2939.
- Rubio, G., & García. (2015). Degradación de contaminantes emergentes mediante tio₂ inmovilizado e irradiación solar. *PSA*.

- Sahu N, B. P. (2009). *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. Indian J. Phys, 493-502.*
- Sánchez. (2016). *Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de pbse con aplicaciones en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS. Centro de investigaciones en optica.*
- Sigma Aldrich. (2018). Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/>
- Sreekantan, S., & al, e. (2011). *Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cells. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.*
- Torices. (2018). *Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras. Universidad de Cantabria .*
- Tran, Wong, Barber, & Loo. (2012). *Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. Energy and Environmntal Science, 5902-5918.*
- Universidad de Sonora. (2002). *Resumen de datos de seguridad y factores de riesgo en el manejo de sustancias químicas: Fenol. Programa Institucional de Salud y Seguridad Ambiental.*
- Valizadeh, & Samiei. (2012). *Quantum Dots: Synthesis, bioapplications, and toxicity. Nanoscale Reseach Letters.*
- White. (1982). *Física Moderna. México D.F.: UTEHA.*
- Yarto, M., Gavilán, A., & Barrera, J. (2003). *El Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para Mexico. Gaceta Ecológica, 7-28.*

ANEXOS

ANEXO 1

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FENOL

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE FENOL

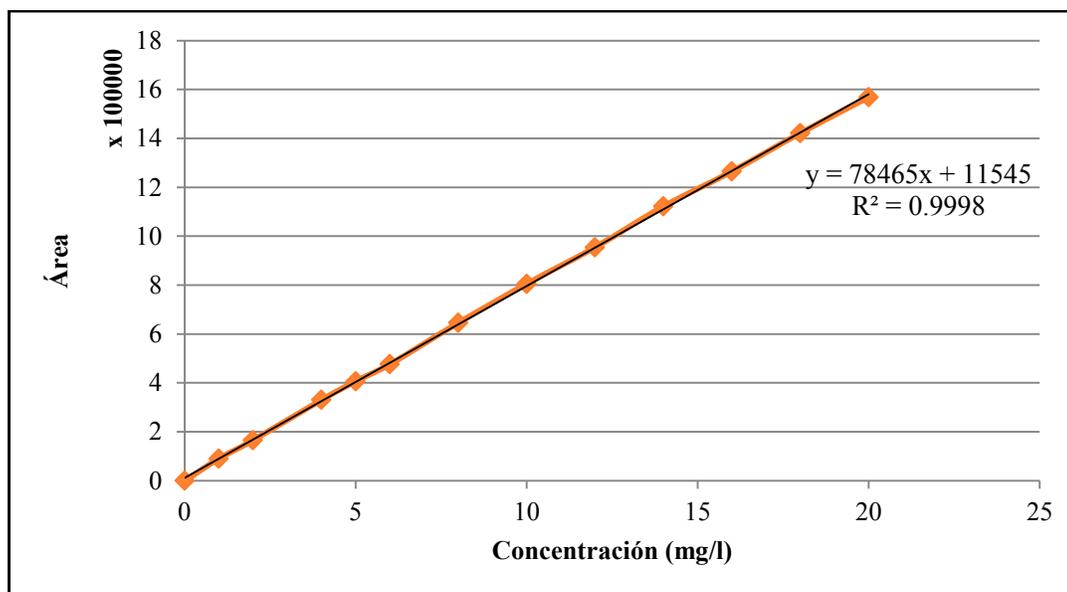
La serie de soluciones constó de concentraciones de 0, 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mg/l respectivamente. A continuación, se presenta la Tabla 1 (Anexos) con los datos obtenidos por el HPLC y la Figura 1 con la curva de calibración generada para el experimento junto con la respectiva ecuación de la línea de tendencia generada a partir de los datos de la curva.

TABLA A.1 RELACIÓN DE DATOS ENTRE CONCENTRACIÓN DE FENOL Y ÁREA RESULTANTE EN HPLC

No.	C (mg/l)	Área según HPLC
1	0	0
2	1	90.137
3	2	165.689
4	4	330.502
5	5	406.959
6	6	476.254
7	8	645.438
8	10	805.280
9	12	954.663
10	14	1.121.984
11	16	1.264.848
12	18	1.421.741
13	20	1.568.534

ELABORADO POR: Yhann Cortez

FIGURA A.1 LÍNEA DE TENDENCIA Y ECUACIÓN GENERADA PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS DEGRADACIÓN DE FENOL.



ELABORADO POR: Yhann Cortez

La ecuación de la línea de tendencia de la curva pertenece a la de una recta.

$$y = 78.465x + 11.545$$

La ecuación de la recta generada posee un R^2 de 0,9998, lo que indica que las variables concentración y área mostrada por el HPLC se ajustan estrechamente a una recta.

ANEXO 2
RESPALDO VISUAL

IMÁGENES SEM

Estructura homogénea de nanotubos de TiO_2

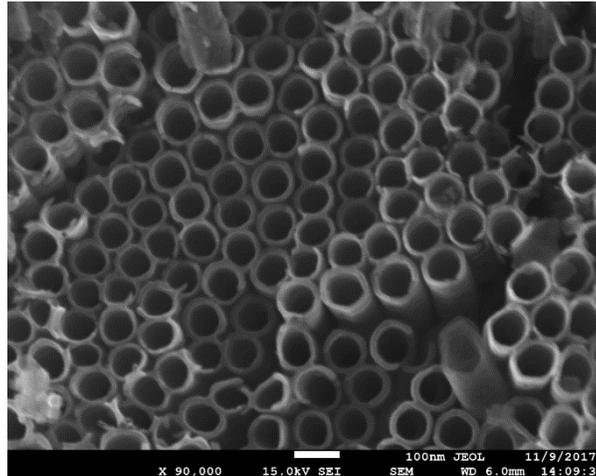


Foto tomada por: Yhann Cortez

Corte en estructura de nanotubos de TiO_2

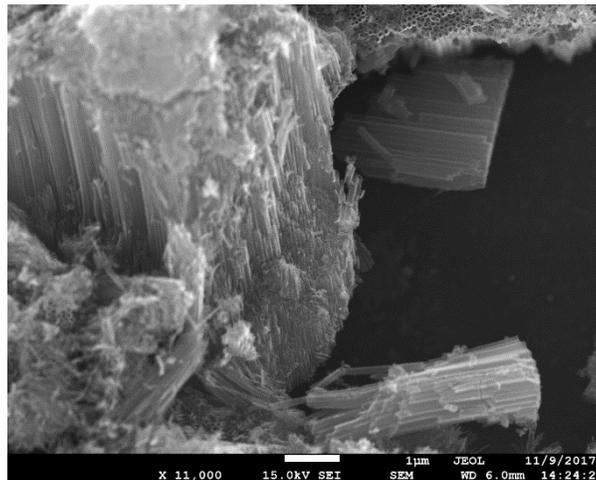


Foto tomada por: Yhann Cortez

Nanotubos de TiO_2 y grietas ocasionadas por calcinación

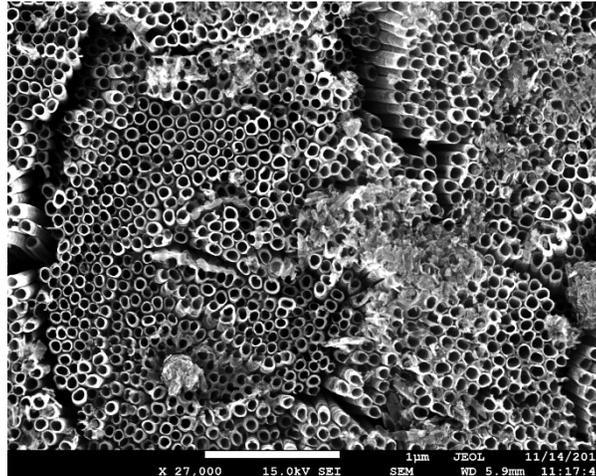


Foto tomada por: Yhann Cortez

Nanotubos de TiO_2 con superficie parcialmente cubierta por impureza

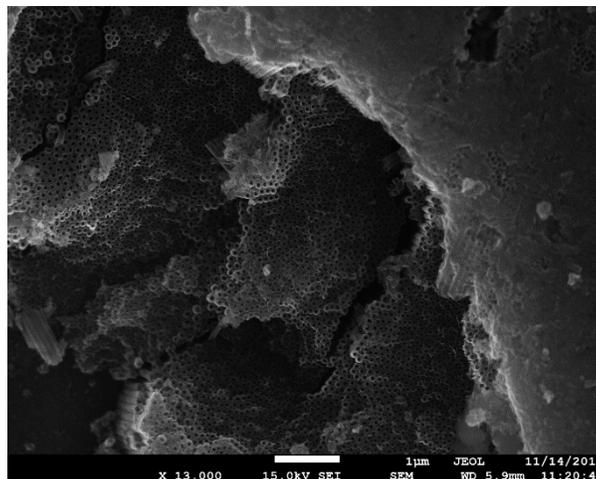


Foto tomada por: Yhann Cortez

Nanotubos de TiO_2 y grietas generadas por calcinación

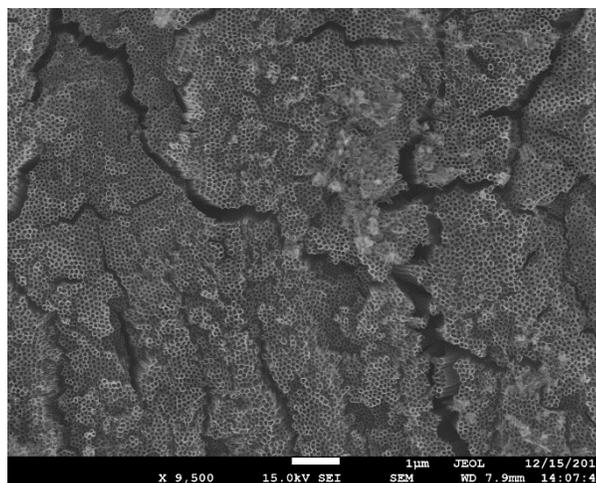


Foto tomada por: Yhann Cortez

Grieta de nanotubos TiO_2

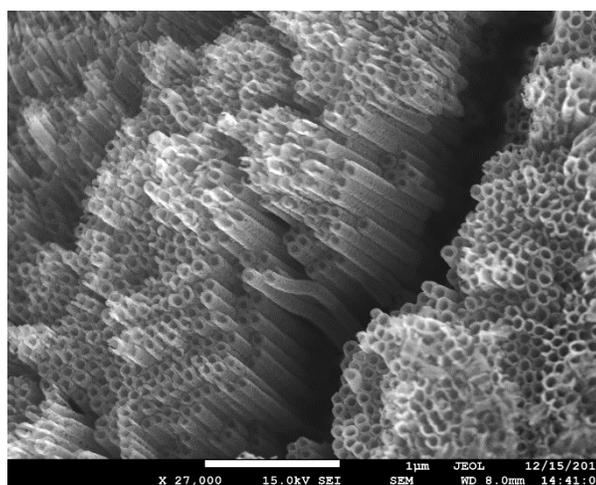


Foto tomada por: Yhann Cortez

FOTOGRAFÍAS

Reactor de inyección en caliente para puntos cuánticos



Foto tomada por: Yhann Cortez

Reactor para pruebas de degradación con constante aireación, agitación y refrigeración

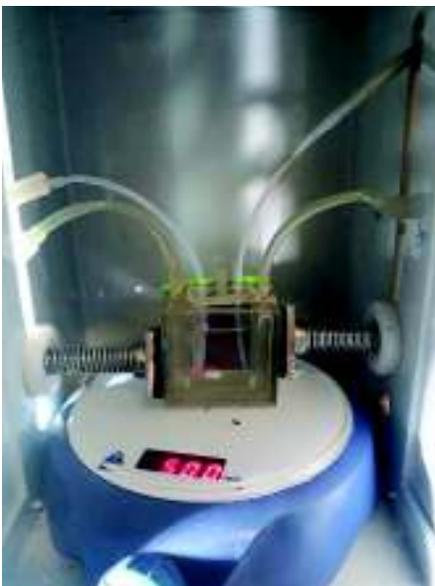


Foto tomada por: Yhann Cortez

Lámpara de Xe y caja negra para pruebas de fotodegradación



Foto tomada por: Yhann Cortez

Fuente de Voltaje para proceso de anodización



Foto tomada por: Yhann Cortez

Malla de Pt y soporte para anodización de nanotubos de TiO_2

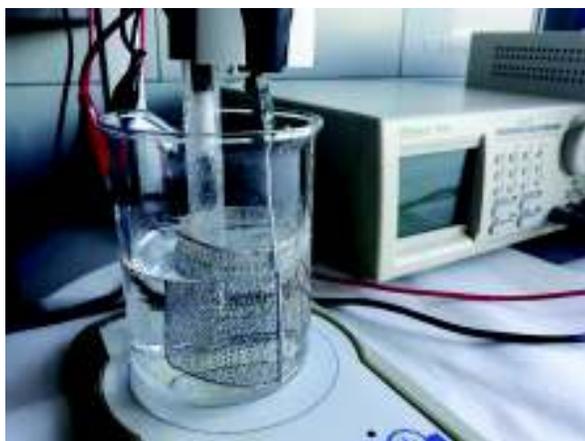


Foto tomada por: Yhann Cortez