



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 - QUITOSANO
Y SU APLICACIÓN EN EL RANGO DE LUZ VISIBLE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JOSÉ FRANCISCO AVILÉS CARRASCO

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MELANIE COLET LAGRILLE

HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE

2016

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico

POR: José Francisco Avilés Carrasco

FECHA: Octubre 2016

PROFESOR GUÍA: Francisco Gracia Caroca

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE TiO₂- QUITOSANO
Y SU APLICACIÓN EN EL RANGO DE LUZ VISIBLE**

El presente trabajo de Memoria de Título tiene como objetivo el estudio de la actividad fotocatalítica de nanocompositos de TiO₂-quitosano en el rango de luz visible. De manera de cumplir el objetivo de este trabajo, se plantearon como objetivos específicos la síntesis y caracterización de tres compositos en polvo de TiO₂ y quitosano con 25, 50 y 75% en peso de contenido de titania, QT-25, QT-50 y QT-75, respectivamente, para posteriormente medir y comparar su actividad fotocatalítica tanto en el rango UV como en el rango visible de la luz para la descomposición de anaranjado de metilo (AM), que fue utilizado como contaminante modelo de efluentes de plantas textiles. Finalmente, se analizaron los resultados obtenidos de forma de entender el efecto que tiene el quitosano sobre el TiO₂. Se efectuaron estudios de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía UV-vis, espectroscopía IR, fotoluminiscencia y superficie BET como métodos de caracterización de los compositos.

Los resultados de las caracterizaciones muestran que a medida que aumenta el contenido de polímero en los compositos, cambia la estructura cristalina por la formación de aglomeraciones, mientras que la cristalinidad del TiO₂ no se ve afectada por la adición de quitosano. La espectroscopía UV-vis arrojó que el quitosano logra disminuir el band gap del TiO₂ generando un corrimiento al rojo. Para la fotocatalisis en rango UV se observó que el TiO₂ degradó el AM en un 64,77%, siendo esta la mayor eficiencia en esta prueba. En el rango visible, la mayor eficiencia la alcanzó el composito QT-75, con un 63,55% de degradación del AM, mientras que los compositos QT-50 y QT-25 lo degradaron en un 48,08 y 42,08%, respectivamente. El análisis cinético de primer orden arroja que existen dos etapas diferenciadas durante la reacción de fotodegradación del AM, primero con alta velocidad de reacción para después disminuir, probablemente debido a fenómenos de transferencia de masa sumado al descenso en la concentración del tinte lo que dificulta que se mantenga una alta velocidad de degradación a lo largo de la prueba.

A modo de conclusión, el estudio permite confirmar que el quitosano es capaz de aumentar la actividad fotocatalítica del TiO₂ en el rango visible de la luz, al disminuir su *band gap* y aportar con la presencia de los grupos amino e hidroxilo para la formación de radicales oxidantes O₂^{•-}, OH[•]. De manera de proyectar el trabajo es posible la exploración de nuevas aplicaciones más allá del tratamiento de agua como la producción de hidrógeno o el mejoramiento del sistema de tratamiento ya existente mediante adición de iones metálicos al composito de mejor desempeño.

Donde haya un árbol que plantar, plántalo tú. Donde haya un error que enmendar, enmiéndalo tú. Donde haya un esfuerzo que todos esquivan, hazlo tú. Sé tú el que aparta la piedra del camino.

Gabriela Mistral

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a todas las personas con quienes me he encontrado en este largo camino, ustedes me han llevado a ser quien soy hoy.

Al profe Pancho, a Saravanan y a todas las personas del laboratorio donde trabajé que siempre me ayudaron que todo resultara bien, por los consejos y la oportunidad.

A mis compañeros de generación, por las juntas, las discusiones, los aportes y las risas, por ser siempre como son, motivados y apañadores; en especial a Simón y Manuel, gracias por las conversaciones, las cervezas y las risas.

A mis compañeros de plan común, Chica, Juanjo, Negro, Matías, Axel, Camilo; gracias por estar siempre, por las conversaciones, los carretes, el arduo estudio y por pasar las penas juntos. Ustedes fueron quienes primero me recibieron en Santiago, gracias eternas.

A mis amigos de la vida, mis amigos del colegio, ustedes fueron motivación, compañía en los buenos tiempos del colegio y en la dureza de la Universidad, gracias por las birras, por las tallas, por las anécdotas.

A mi familia en general, a mi abuela, a mis abuelos que ya no están, a mis tíos, especialmente a mi tío Mario quien me inspiró el amor por las matemáticas pero no por la U, a todos, siempre unidos.

A mis primas Vero y Lucy, con ustedes compartí y me enseñaron a nunca rendirme, a siempre mejorar y no tienen idea del gran apoyo que fueron y han sido en mi vida, gracias por el apoyo, por las enseñanzas, por mostrarme su fortaleza y ser siempre ejemplo para mí.

A mi hermano Gustavo, por recibirme y enseñarme tantas cosas siempre, por creer en mí sin dudarlo nunca, por su fe. Por las peleas, las discusiones, las rabias y los enojos que permitieron que redescubriéramos nuestra amistad de hermanos, que creciéramos juntos aprendiendo el uno del otro.

A mi hermana Anto, mi hermanita querida, mi segunda mamá siempre, por todos los cuidados, los retos, las preguntas, por todo lo que me has enseñado y me has ayudado a ser quien soy, por siempre creer en mis metas, en mis sueños, sé que nunca dejarás de estar ahí para mí, como yo nunca dejaré de estar para ti.

A mis viejitos René y Yolanda, mis pilares fundamentales, por su esfuerzo, por los abrazos apretados, por la comida, por los desvelos, por las peleas, sin ustedes no sería nada, nada de lo que he logrado o lograré sería posible sin ustedes, sin su apoyo constante para hacer de mí una buena persona, gracias por enseñarme lo que quiero de una familia, lo que quiero ser.

Finalmente a mi Cony, mi apoyo constante durante todo este proceso, cuando todo se veía nebuloso, siempre estuviste ahí, cuando parecía que no había salida, tú me ayudaste a hallarla, gracias por el amor, por los abrazos y la comprensión, por aguantarme y por ser siempre el pilar que necesitaba en este tiempo. Te amo.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Motivación	1
1.2.	Antecedentes Generales.....	3
1.2.1.	Contaminantes orgánicos	3
1.2.2.	Tratamientos de agua.....	5
1.2.3.	Fotocatálisis en tratamiento de agua	6
1.2.4.	Fotocatálisis del TiO ₂	11
1.2.5.	Quitosano	12
2.	OBJETIVOS Y ALCANCES	14
2.1.	Objetivo General	14
2.2.	Objetivos Específicos	14
2.3.	Alcances	14
3.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1.	Dopaje	15
3.1.1.	Dopaje con metales.....	15
3.1.2.	Dopaje con no-metales.....	17
3.1.3.	Dopaje con elementos de tierras raras.....	18
3.2.	Compositos	19
3.2.1.	Compositos metálicos	19
3.2.2.	Compositos semiconductores.....	20
3.2.3.	Compositos poliméricos	21
4.	SÍNTESIS Y METODOLOGÍA	26
4.1.	Síntesis	26
4.1.1.	Síntesis de TiO ₂	26
4.1.2.	Síntesis de nanocompositos TiO ₂ -Quitosano	26
4.2.	Caracterizaciones.....	27
4.3.	Estudio fotocatalítico.....	27
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
5.1.	Caracterizaciones	29
5.1.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	29
5.1.2.	Espectroscopía UV-Vis (UV)	31
5.1.3.	Espectroscopía IR (FTIR)	33
5.1.4.	Fotoluminiscencia (PL).....	35
5.1.5.	Superficie BET	38

5.2. Estudio Fotocatalítico.....	39
5.2.1. Fotocatálisis UV.....	40
5.2.2. Fotocatálisis Visible	44
5.2.3. Mecanismo propuesto.....	49
5.3. Discusiones	51
5.3.1.- Aspectos no abordados	53
5.3.2.- Potencialidades.....	55
6. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES	57
7. BIBLIOGRAFÍA	58
A. ANEXOS.....	69
A.1. Tarjeta JCPDS N° 21-1272	69
A.2. Cálculo de Tamaño Cristalino	70
A.3. Tauc Plots	71
A.4. Perfiles de Absorbancia Fotocatálisis UV	72
A.5. Espectros de Absorbancia Fotocatálisis Visible.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Escasez de agua física y económica a nivel mundial. [Adaptado de [1]].	1
Figura 1.2: Población mundial desde 1950 y proyectada hasta 2050. [3]	2
Figura 1.3: Esquema del proceso de fotoexcitación sobre la superficie del semiconductor. [14]	7
Figura 1.4: <i>Band gap</i> de varios semiconductores.[14]	8
Figura 1.5: <i>Band gap</i> de distintos semiconductores vs los potenciales para <i>water splitting</i> [17]	9
Figura 1.6: Esquema experimental de degradación de contaminantes en suelo. [19]	10
Figura 1.7: Estructuras cristalinas del TiO ₂ . A) Anatasa, B) Brookita y C) Rutilo.	11
Figura 1.8: Estructuras de la quitina y quitosano. [27]	12
Figura 3.1: Esquema experimental utilizado en [22]	23
Figura 3.2: Degradación de anilina luego de 9 horas. [93]	24
Figura 3.3: Decoloración de anaranjado de metilo. [89]	24
Figura 3.4: Efecto de la concentración inicial de AM en la cinética de primer orden. [89]	25
Figura 5.1: Espectros de DRX. (a) Quitosano, (b) TiO ₂ , (c) QT-75, (d) QT-50 y (e) QT-25	29
Figura 5.2: Espectros UV-visible de las muestras sintetizadas	31
Figura 5.3: Ejemplo de uso de Tauc plots para obtención del <i>band gap</i> . [105]	33
Figura 5.4: Espectros IR de las muestras sintetizadas. (a) TiO ₂ , (b) Quitosano, (c) QT-75, (d) QT-50 y (e) QT-25	34
Figura 5.5: Esquema de los procesos asociados a la Espectroscopía PL [107]	36
Figura 5.6: Espectros PL de las muestras sintetizadas. Izquierda: $\lambda_{exc}=330$ nm, Derecha: $\lambda_{exc}=360$ nm	36
Figura 5.7: Espectro PL de las muestras sintetizadas. $\lambda_{exc}=390$ nm	37
Figura 5.8: Espectro de absorbancia del anaranjado de metilo luego de la reacción con QT-75.	40
Figura 5.9: Eficiencia fotocatalítica UV para cada muestra sintetizada.	41
Figura 5.10: Ajuste lineal para cinética de primer orden. Fotocatálisis UV	42
Figura 5.11: Ajustes lineales segmentados para cinética de primer orden. Fotocatálisis UV.	43
Figura 5.12: Espectros de Absorbancia del AM luego de la reacción con: (a) TiO ₂ ; (b) QT-75.	45
Figura 5.13: Eficiencia fotocatalítica Visible para cada muestra sintetizada	46
Figura 5.14: Ajuste lineal para cinética de primer orden. Fotocatálisis Visible	47
Figura 5.15: Ajustes lineales segmentados para cinética de primer orden. Fotocatálisis Visible.	48
Figura 5.16: Esquema del mecanismo de fotodegradación del AM	51
Figura 5.17: Estructura del anaranjado de metilo. [113]	55
Figura 5.18: Comparación de los Espectros UV-Vis de Compositos TiO ₂ -polipirrol (izquierda) y TiO ₂ -quitosano (derecha)	56
Figura A.1: Tarjeta JCPDS N°21-1272 para la fase Anatasa del TiO ₂	69
Figura A.2: Tauc plot obtenido usando la Ecuación 8	71
Figura A.3: Obtención de los <i>band gaps</i> de las muestras sintetizadas.	71
Figura A.4: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con TiO ₂	72
Figura A.5: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-75	72

Figura A.6: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-50	73
Figura A.7: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-25	73
Figura A.8: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con quitosano	74
Figura A.9: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con TiO ₂	74
Figura A.10: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-75.....	75
Figura A.11: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-50	75
Figura A.12: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-25.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Valores de EC ₂₀ para distintos tintes [9]	4
Tabla 1.2: Valores de EC ₂₀ y EC ₅₀ para compuestos presentes en los efluentes de fábricas textiles [9]	4
Tabla 1.3: Caracterización de los efluentes de una fábrica textil modelo. De acuerdo a cada proceso. [9]	5
Tabla 1.4: Caracterización de una fábrica textil modelo. De acuerdo a tipos de muestra. [9]	5
Tabla 1.5: Principales aplicaciones del quitosano. [Adaptado de [27]]	13
Tabla 3.1: Estudios realizados utilizando iones metálicos como dopante	16
Tabla 3.2: Estudios realizados utilizando elementos no metálicos como dopante.....	17
Tabla 3.3: Estudios realizados utilizando elementos de tierras raras como dopante.....	19
Tabla 3.4: Estudios realizados utilizando compositos TiO ₂ /Metal	20
Tabla 3.5: Estudios realizados utilizando compositos TiO ₂ /Semiconductor.....	20
Tabla 3.6: Estudios realizados con compositos TiO ₂ /Polímero	22
Tabla 3.7: <i>Band gaps</i> de las muestras sintetizadas en [93].	23
Tabla 4.1: Nombres asignados a las muestras sintetizadas	26
Tabla 5.1: Ángulo de Bragg, FWHM y tamaño cristalino de las muestras	31
Tabla 5.2: <i>Band gaps</i> de las muestras sintetizadas.....	33
Tabla 5.3: Área superficial de las muestras	38
Tabla 5.4: Valores de absorbancia para el AM	41
Tabla 5.5: Constantes de primer orden para Fotocatálisis UV y los correspondientes coeficientes de correlación de los ajustes lineales	44
Tabla 5.6: Valores de absorbancia para el AM	45
Tabla 5.7: Constantes de primer orden para fotocatalisis visible y los correspondientes coeficientes de correlación de los ajustes lineales	49
Tabla 5.8: Caracterizaciones de los nanocompositos de TiO ₂ -Quitosano.....	52

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

En la actualidad existen una serie de fenómenos sociales y medioambientales que afectan no solo a Chile, sino que a todo el mundo, los que, además de afectar a las poblaciones humanas, afectan a la flora y fauna del planeta tanto directa como indirectamente. Entre estos fenómenos, tanto antropogénicos como naturales, se encuentran el calentamiento global, el efecto invernadero, la erosión y los distintos fenómenos climatológicos que han aumentado en frecuencia durante los últimos años.

Sin embargo, uno que ha causado revuelo desde hace años, corresponde a la crisis hídrica y en particular, la crisis del agua fresca o potable. Según datos de la Organización de las Naciones Unidas, actualmente más de 700 millones de personas sufren de escasez de agua, mientras se espera que para el año 2025, bajo las condiciones climáticas actuales, alrededor de 1.800 millones de personas vivirán en regiones con absoluta escasez de agua, es decir, 1.800 millones de personas con un suministro de agua anual por debajo de 500 metros cúbicos per cápita. Mientras que dos tercios de la población mundial vivirán bajo condiciones de estrés hídrico, esto es, un suministro bajo los 1.700 metros cúbicos per cápita al año. [1]

De acuerdo a la Figura 1.1, se puede apreciar que el problema antes planteado no sólo afecta a países económicamente subdesarrollados o en vías de desarrollo, sino que la escasez de agua, especialmente física, comienza a afectar directamente a los países desarrollados en Europa y Norteamérica, lo cual ha llevado a acelerar los esfuerzos en búsqueda de una solución.

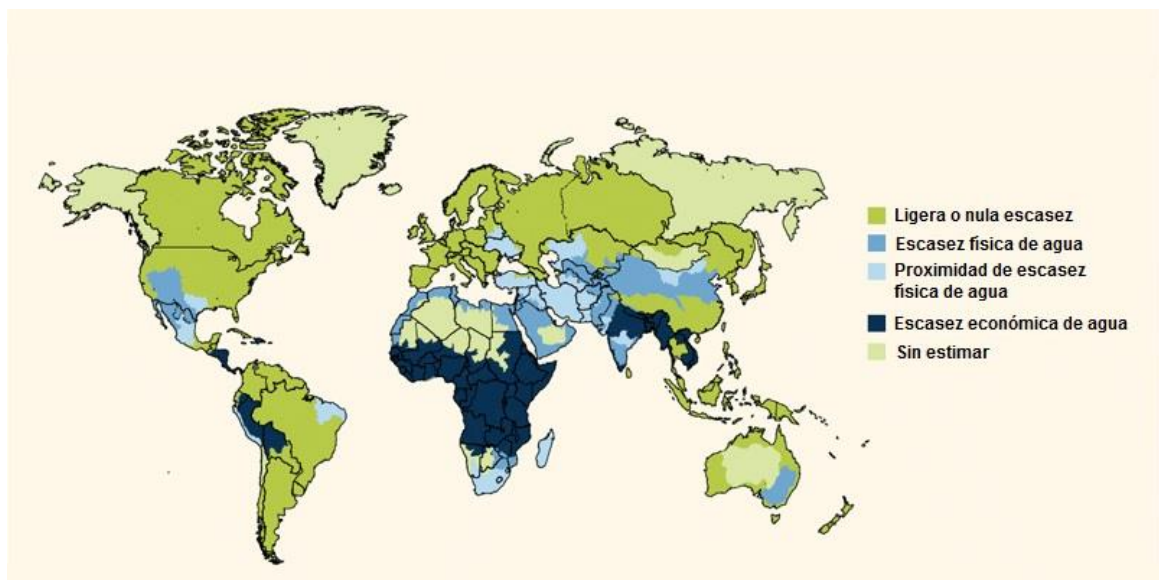


Figura 1.1: Escasez de agua física y económica a nivel mundial. [Adaptado de [1]].

En particular, para el caso de la escasez física de agua, existen una serie de causas que la originan [2]:

Agricultura: la agricultura usa grandes cantidades de agua fresca en sus procesos, sin embargo, gran parte de esta es desperdiciada debido a sistemas de irrigación ineficientes, además del cultivo de especies no nativas que requieren de mayores recursos hídricos que los presentes en el área, lo cual lleva a un agotamiento paulatino de las fuentes de agua disponibles tanto para este uso como para consumo.

Crecimiento poblacional: durante las últimas décadas la población mundial se ha multiplicado aceleradamente y se estima que continúe de esa forma, tal como se aprecia en le Figura 1.2. Con esto se genera un aumento en la demanda de agua fresca, vestuario, alimentación, entre otras necesidades básicas. En consecuencia, se produce aumento en la demanda de agua para la producción de energía y bienes de consumo, lo cual conlleva a aumentar las zonas con estrés hídrico.



Figura 1.2: Población mundial desde 1950 y proyectada hasta 2050. [3]

Contaminación: la contaminación del agua proviene de una serie de fuentes, tanto desde actividades industriales como agrícolas, además de contaminantes provenientes de residuos urbanos. Algunas sustancias constituyentes de estos pueden tener tanto efectos inmediatos en la calidad del agua y la salud de los humanos, como efectos que necesitan de largo plazo para que sean percibidos.

En cuanto a los contaminantes presentes en el agua, estos provienen de una serie de fuentes [4]:

- Aguas residuales de alcantarillas y fosos sépticos.
- Drenajes de aguas lluvias.
- Descargas de pesticidas y fertilizantes desde jardines y cultivos.
- Sedimentos de la construcción.

- Residuos industriales.

Todas las problemáticas presentadas previamente, forman un escenario en el cual se hace necesaria la búsqueda de soluciones para tratamiento de aguas residuales u obtención de agua potable a partir de fuentes no explotadas. Soluciones que deben no sólo ser económicamente eficientes, sino que, además, ser lo más amigable posible con el medioambiente, con la finalidad de no contribuir al problema mientras se trata de remediar. Es con esto que surge la motivación de ser un aporte al avance en búsqueda de esta solución a través de un proceso novedoso y aplicable a situaciones reales para contribuir con el tratamiento de las aguas contaminadas.

1.2. Antecedentes Generales

1.2.1. Contaminantes orgánicos

Dentro de todas las fuentes de contaminación de agua presentadas en la sección anterior, la preocupación hacia los contaminantes de origen orgánico ha crecido en el último tiempo debido a la alta toxicidad de muchos de estos. Un ejemplo son los contaminantes orgánicos persistentes (COPs), los cuales corresponden a químicos organoclorados que no solo afectan la salud de las personas y la fauna, sino que son tóxicos en bajas concentraciones y tienen la característica de ser persistentes y bioacumulables, es decir, son de lenta degradación y además, tienden a acumularse en los tejidos [5].

Sin embargo, existe otra familia de contaminantes que, si bien sus niveles de toxicidad no alcanzan los rangos de los COPs, sí tiene un alto nivel de distribución debido a la alta cantidad de compuesto químicos utilizados en esta industria, la que corresponde a la industria textil y de tinturas. Esta industria, debido a su intensivo uso de insumos químicos, corresponde a la segunda área industrial que más contamina el agua, detrás de la agricultura.

Además de la gran cantidad de químicos utilizados en esta industria, se utilizan también altas cantidades de agua para el proceso desde la manufactura hasta la tintura e impresión de telas, donde una fábrica, con una producción de 8.000 kg/día, consume un aproximado de 1,6 millones de litros de agua. Sus residuos no solo contienen colorantes, sino que además distintos agentes de lavado como jabones, enzimas y soda caustica, utilizados para la extracción de exceso de color, pegamentos y limpieza de las instalaciones de la fábrica. [6]

Dentro de la gran cantidad de tintes existentes, los más relevantes para la industria corresponden a los tintes reactivos, los que tienen una mejor fijación a las telas y son de carácter completamente sintéticos. Se caracterizan por la presencia de al menos un enlace azo, antraquinona, ftalocianina o un complejo metálico dentro de sus estructuras. Alrededor de la mitad de este tipo de tintes son mono o dicloro triacinas, mientras que los restantes corresponden a tricloro-pirimidinas y vinilsulfonas, todas sustancias peligrosas para el humano [7].

Los efluentes de las plantas textiles, de acuerdo a datos del Banco Mundial, representan entre el 17 y 20% del total de la contaminación de las aguas por procesos industriales [8]. Las principales características que comparten estos efluentes corresponden a su baja biodegradabilidad (a pesar de ser compuestos orgánicos) y su alta solubilidad en agua, lo cual los vuelve particularmente dañinos. Actualmente existen escasos procesos económicamente rentables para un correcto tratamiento de estos efluentes, ya que, debido a lo antes mencionado, el tratamiento biológico es descartado, al igual que los tradicionales métodos de tratamiento utilizados en plantas de potabilización [7-8].

Debido a la gran cantidad de tintes utilizados en la industria, y a lo costoso de estudios rigurosos en animales, actualmente existe escasa información clara acerca de la real toxicidad de estos compuestos, por lo que se han realizado estudios en poblaciones bacterianas para caracterizar la toxicidad de los efluentes de las plantas textiles [9].

En las Tablas 1.1 y 1.2 se presentan distintos tintes y compuestos presentes en la operación de este tipo de fábricas, con sus respectivos valores de EC₂₀ y EC₅₀, las que representan la dosis necesaria para una reducción del 20 y 50%, respectivamente, de la actividad en comparación a la respuesta de control, donde a menor valor de EC₂₀, es mayor la toxicidad del compuesto [9].

Tabla 1.1: Valores de EC₂₀ para distintos tintes [9]

Tinte	Índice de color	EC ₂₀
Amarillo Procion HEXL	nn	220
Azul Procion HERD	Azul reactivo 160	>610
Amarillo Procion H-E4R	Amarillo reactivo 84	280
Azul marino Ambifix HER	Azul reactivo 171	200
Negro Ambifix BFGR	nn	170
Azul marino Procion HEXL	nn	140
Negro Remozal B	Negro reactivo 5	>125
Rojo oscuro Procion HEXL	nn	>51
Rojo Procion H-E3G	nn	>46
Rojo Procion HE3B	Rojo reactivo 120	>46
Amarillo Ambifix VRNL	Amarillo reactivo 107	

Tabla 1.2: Valores de EC₂₀ y EC₅₀ para compuestos presentes en los efluentes de fábricas textiles [9]

Compuesto	Uso	EC ₂₀	EC ₅₀
Setaglesin A	Disolvente	22.910	6.930
Mollan 129	Aceptor iónico	15.030	2.580
Detergente X	Detergente	7.760	1.970
Rojo Perizym	Antiperóxidos	7.480	2.710
Breviol A69	Dispersante	1.570	150
Hydroxy clean	Jabón	670	250
Dispersan PNG	Dispersante	146	41
Peristal BFL	Agente humectante	45	9

En las Tablas 1.3 y 1.4 se presenta una caracterización de los efluentes de una planta textil en términos de su demanda química de oxígeno (DQO), pH y GL, que corresponde al nivel de dilución necesario para causar un 20% de inhibición de una bacteria luego de un periodo definido de tiempo (15 a 30 min), donde a un mayor valor GL, mayor será la

toxicidad. En particular, se afirma que para valores > 100, la toxicidad será alta, la toxicidad será media entre 10 y 100 y baja para valores GL<10 [9].

Tabla 1.3: Caracterización de los efluentes de una fábrica textil modelo. De acuerdo a cada proceso. [9]

Procesos	pH	DQO [mg/l]	COT [mg/l]	Valor GL (30 min)
Tintura Procion 95°C				
- Baño de tinte	10,3	1.330	661	12
Primer enjuague				
- Post tintura	10,5	207	131	6
- Enjabonado	0,6	1.064	451	3
Tintura Reactiva 60°C				
- Baño de tinte	12,0	946	482	32
- Post tintura	11,7	241	120	16
- Enjabonado	8,7	257	97	12
- Lavatorio de ecualización	7,5	228	89	6
- Efluente Planta de tratamiento	8,2	105	24	1

Tabla 1.4: Caracterización de una fábrica textil modelo. De acuerdo a tipos de muestra. [9]

Muestra	pH	DQO [mg/l]	COT [mg/l]	Valor GL (30 min)
Tintura Reactiva 95°C con blanqueamiento				
- Baño de tinte	10,6	1.500	206,5	6
Primer enjuague				
- Post tintura	10,1	80	8,7	2
- Enjabonado	9,4	50	11,6	2
Último enjuague				
- Post enjabonado	8,5	35	6,9	2
- Adición de suavizante	7,6	440	60,1	3
- Compuesto en bruto	10,0	1.125	183,5	24
- Compuesto reutilizado	2,0	350	26,6	3
Ozonización 10 min				
Efluente	4,8	93	157,0	16

1.2.2. Tratamientos de agua

Una vez generados los efluentes desde una planta, es necesario aplicar tratamientos de forma de que dichos efluentes tengan la calidad adecuada para poder ser devueltos a los distintos cursos de agua. Dichos tratamientos corresponden a una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos, cuya principal finalidad es la eliminación de sólidos, materia orgánica y otros compuestos que pudiesen representar peligro o toxicidad para el medioambiente receptor de los flujos de salida del tratamiento [10]. En particular, se utilizan distintos procesos de separación físicos como adsorción, ultrafiltración, ósmosis reversa, entre otros, para la extracción de contaminantes asociados a tintes reactivos, especialmente debido a lo expresado en la sección anterior, donde se descartan los procesos tradicionales de eliminación de agentes orgánicos en los residuos líquidos [11].

Estos tratamientos, se definen, de acuerdo a sus características en: primarios, secundarios y terciarios [10].

Tratamiento Primario: durante esta etapa del tratamiento, se busca eliminar los contaminantes sedimentables y remover otros con flotación. Luego de estos tratamientos se logra eliminar entre el 25 y 50% de la DBO₅ inicial, que corresponde a un indicador del grado de contaminación de acuerdo a la cantidad de materia digerible por medio biológicos. Se elimina, además, entre el 50 y 70% de los sólidos suspendidos y el 65% de las grasas iniciales.

Tratamiento Secundario: luego de los tratamientos primarios, se busca eliminar los restos de carga orgánica y sólidos suspendidos presentes en el flujo entrante a través del uso de agentes biológicos tanto aeróbicos como anaeróbicos en medios como lodos activados o filtros biológicos. Luego de esta fase, se han eliminado más del 85% de la carga orgánica y sólidos suspendidos iniciales.

Tratamiento Terciario: en esta etapa se busca eliminar contaminantes específicos presentes en el flujo entrante que no hayan podido ser eliminados en las etapas previas, como pueden ser contaminantes específicos asociados a la fuente de efluentes. Por otro lado, se busca mejorar la calidad del efluente para alcanzar los estándares necesarios ya sea para agua potable como para su salida a flujos de agua natural. Dentro de estos tratamientos se encuentran la ósmosis reversa, destilación, electrodiálisis, procesos de oxidación química, entre otros.

1.2.3. Fotocatálisis en tratamiento de agua

La fotocatálisis corresponde a un proceso de oxidación y reducción química, que puede ser aplicado en procesos de tratamiento de gases y agua ya que utilizando este método se pueden eliminar compuestos alifáticos, aromáticos, tintes y surfactantes, mediante la mineralización (generación de CO₂ y compuestos inocuos) de estos aprovechando principalmente la luz ultravioleta [12]. Esta amplia gama de compuestos posibles de eliminar mediante esta tecnología, hace que las áreas de aplicación de la fotocatálisis sean muy variadas, teniendo principal interés en las áreas tratamiento y generación de energía.

En este proceso generalmente se aprovecha la luz ultravioleta, es decir, luz con longitud de onda asociada de hasta 400 nm aproximadamente, para generar un par hueco-electrón mediante la excitación de un electrón en la banda de valencia de un semiconductor. Este complejo es transferido para adsorber las especies contaminantes sobre la superficie de un semiconductor, donde ocurren reacciones de óxido reducción, generando radicales que promueven la degradación de compuestos orgánicos, generando dióxido de carbono, agua y ácidos minerales [13].

Para comprender de mejor manera este fenómeno, es necesario explicar cómo se puede utilizar un material semiconductor, en conjunto con la energía lumínica para la degradación de compuestos orgánicos. En primer lugar, se define un semiconductor como un material que posee una banda de energía prohibida entre las bandas de valencia y de conducción, lo que provoca que estos no puedan conducir electricidad en

condiciones estándar. Sin embargo, al absorber energía, ocurre un proceso de excitación de los electrones en la banda de valencia, pasando estos a la banda de conducción dejando un hueco de carga positiva en la banda de valencia, generando un par hueco-electrón.

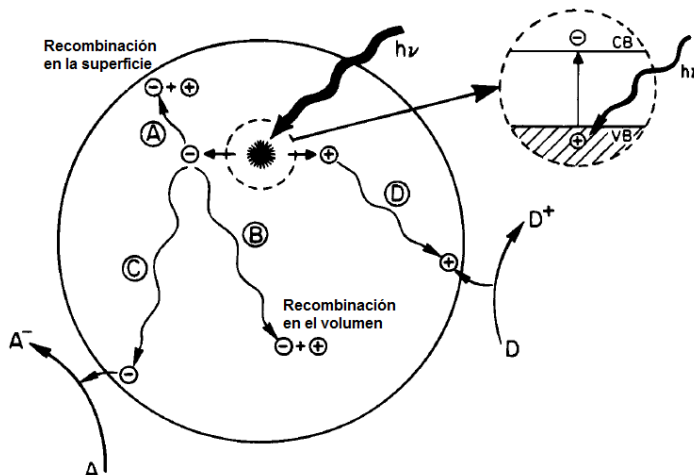


Figura 1.3: Esquema del proceso de fotoexcitación sobre la superficie del semiconductor. [14]

Como se puede apreciar en la Figura 1.3, la generación del par hueco-electrón puede ocurrir tanto en la superficie del semiconductor (A) como en el seno de la partícula (B), para las posteriores reacciones de reducción (C) y de oxidación (D).

Este proceso de transferencia depende fuertemente del ancho de la brecha energética (*band gap*) y de los potenciales redox de las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor, ya que en una reacción redox se generan dos semireacciones, donde una especie dona electrones, mientras que otra especie acepta los electrones transferidos. En consecuencia, se requiere que el potencial redox de la especie aceptor esté por debajo del potencial de la banda de conducción para aceptar un electrón, mientras que el potencial de la especie donante debe estar por sobre la banda de valencia del semiconductor, de manera de poder donar el electrón al hueco vacante [13].

En la Figura 1.4, se tienen los límites de las bandas versus el electrodo estándar de hidrógeno para varios semiconductores. Se puede ver, además, que existe un gran rango de *band gap* para los semiconductores, que va desde los 2,2 hasta los 3,2 eV. De esta manera, las longitudes de onda asociadas a estos, va desde los 388 hasta los 564 nm. Por otro lado, la luz solar consiste entre un 5-7% del rango ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), 46% en el rango visible ($390 \text{ nm} < \lambda < 750$ nm) y un 47% en el rango infrarrojo ($\lambda > 750$ nm) [14]. Por lo tanto, para ampliar el rango de aplicación de fotocatalisis se prefiere trabajar dentro del rango visible de la luz debido a su mayor proporción energética en comparación con la luz UV. Es en la región visible donde los semiconductores con bajo *band gap* tendrían actividad, sin embargo, estudios con distintos semiconductores con baja brecha energética han demostrado descenso en su actividad fotocatalítica debido a fotocorrosión de su superficie. [16]

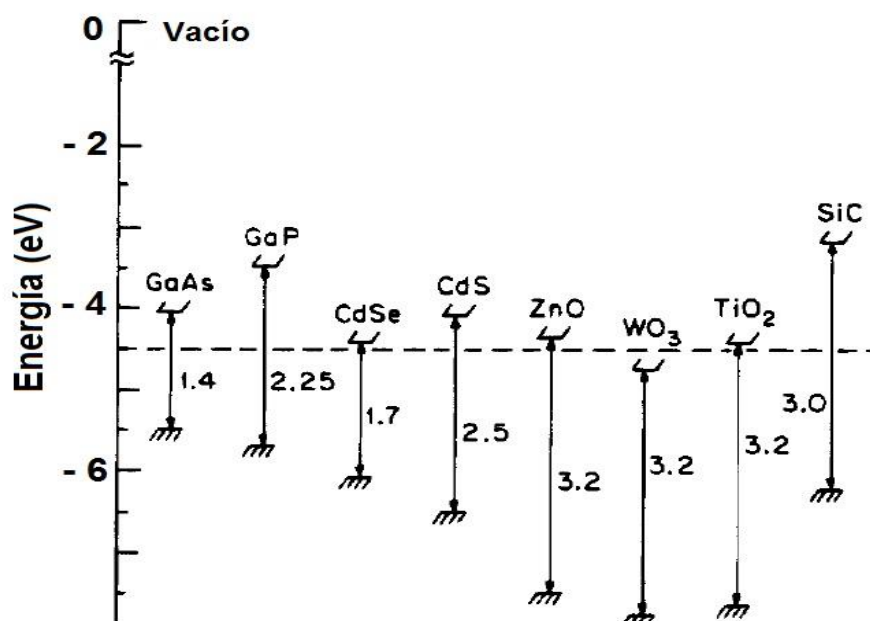


Figura 1.4: *Band gap* de varios semiconductores.[14]

Por el contrario, semiconductores con un *band gap* más ancho, como el TiO₂, han demostrado un gran potencial fotocatalítico ya que, es barato, no sufre corrosión y es altamente estable en un amplio rango de pH. Sin embargo, debido a su *band gap* de 3,2 eV, hace que este sea aplicable solo para longitudes de onda de 388 nm, que corresponde al rango UV de la luz. En consecuencia, actualmente se trabaja arduamente en la búsqueda de un mejor aprovechamiento del rango visible de la luz.

1.2.3.1. Aplicaciones de la Fotocatálisis

A continuación se revisan algunas de las principales aplicaciones de la fotocatalisis, tanto desarrolladas ampliamente como tecnologías en estudio:

Producción de hidrógeno (*Water splitting*)[17]: el proceso de *water splitting* corresponde al rompimiento de moléculas de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción no es espontánea bajo condiciones estándar, sin embargo, se requiere de la presencia de un catalizador o la adición de energía externa para que la reacción sea viable. El uso de semiconductores como catalizadores es posible debido a que los potenciales redox de los compuestos asociados (H⁺/H₂ y O₂/H₂O) se encuentran dentro del rango de *band gap* de un semiconductor, como se puede ver en la Figura 1.5.

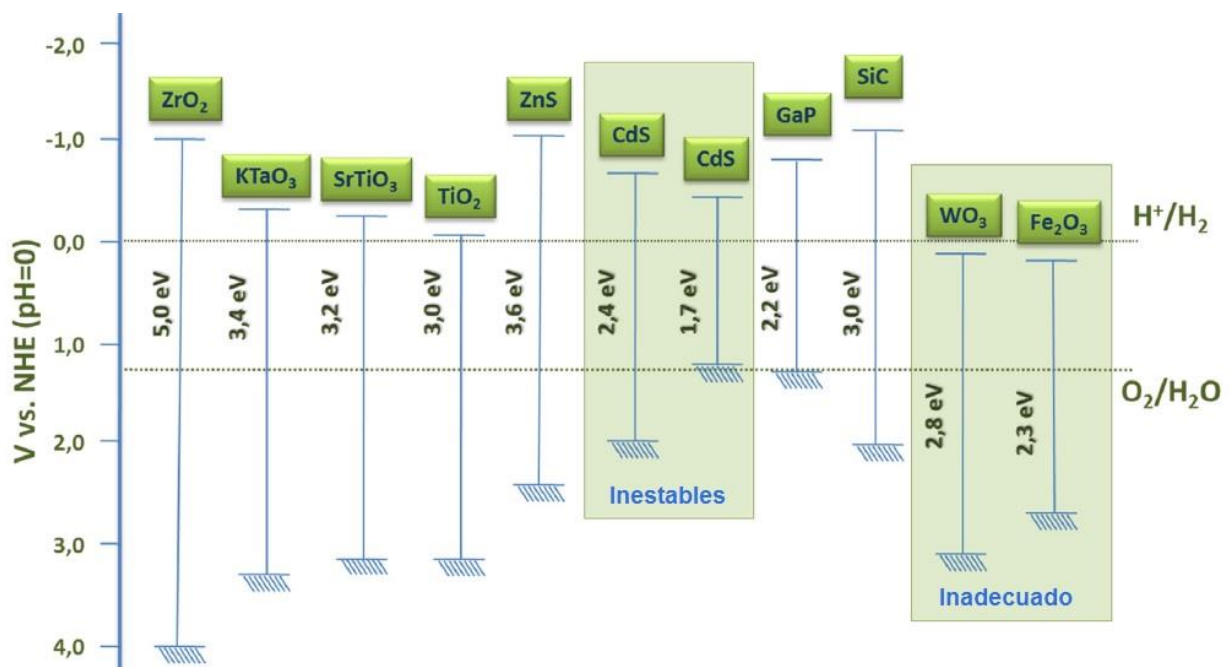


Figura 1.5: Band gap de distintos semiconductores vs los potenciales para *water splitting* [17]

Sin embargo, las eficiencias fotocatalíticas del TiO₂, a pesar de ser las mejores, se mantienen en estándares muy por debajo de lo deseado en términos de generación de hidrógeno. Por lo tanto, se han realizado diversos estudios que buscan mejorar el desempeño de los semiconductores para la producción de hidrógeno.

Por lo anterior es que se han analizado distintas opciones como sistemas acoplados de TiO₂ en conjunto con otros compuestos; y modificaciones en la morfología de los semiconductores, además de estudios con nuevos materiales semiconductores [18], muchas de las cuales han mostrado resultados prometedores para la producción de hidrógeno.

Tratamiento de suelos, agua y aire: la principal característica del proceso de fotocatalisis es la gran capacidad oxidativa de los compuestos orgánicos, pasando de sustancias altamente contaminantes a sustancias relativamente inocuas, siendo, a la vez, un proceso amigable con el medio ambiente. Debido a esto es que su aplicación lógica corresponde al tratamiento de medios contaminados; siendo además muy versátil, ya que existen estudios y trabajos que muestran su uso para tratamiento tanto de agua como de suelo y aire. [19]

En lo referente a tratamientos de suelo con el uso de la fotocatalisis, se ha demostrado que mediante el uso de TiO₂ se puede remediar suelos contaminados con sustancias altamente tóxicas y con altos niveles de persistencia en los suelos como el ácido difenil arsénico (DPAA)[19]. En estos estudios se ha analizado la influencia de la humedad del suelo, la intensidad de la luz y la dosis de semiconductor utilizada, en sistemas similares al que se puede apreciar en la Figura 1.6, todo con el fin de mejorar el rendimiento y la factibilidad económica de las operaciones.

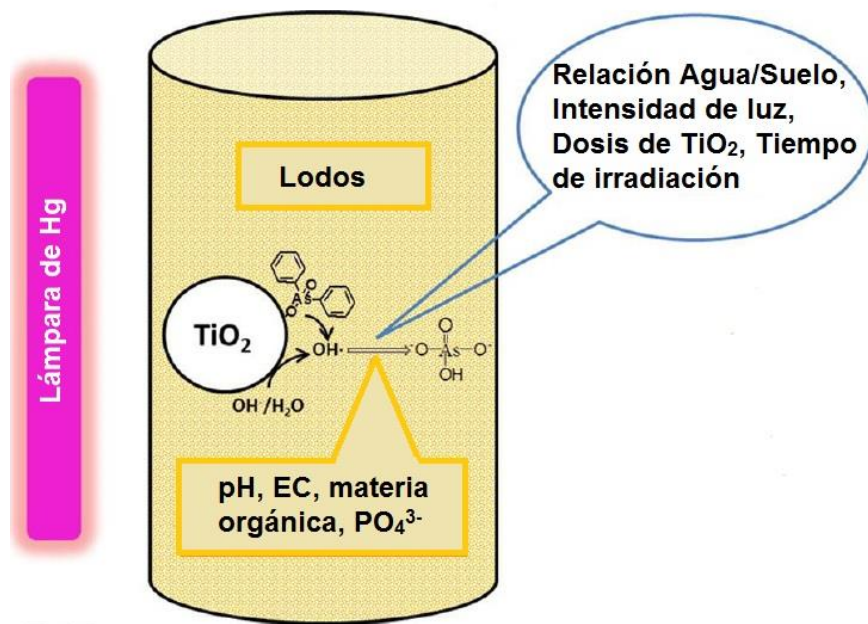


Figura 1.6: Esquema experimental de degradación de contaminantes en suelo. [19]

En este mismo estudio, se alcanzaron eficiencias aceptables para la degradación del contaminante analizado. Sin embargo, aún se encuentran muy por debajo de lo deseable para ambientes donde exista una mayor concentración de contaminante y condiciones poco favorables para su aplicación.

Cuando se trata de tratamiento de aire contaminado, la fotocatalisis no es aplicada para la eliminación de orgánicos, sino que en este caso los estudios apuntan principalmente al abatimiento de gases de efecto invernadero, como los óxidos de nitrógeno [20]. En estos casos, dichos contaminantes pueden ser oxidados o reducidos, dependiendo de los parámetros de operación y a los aditivos incluidos como en el caso de la reducción de contaminantes, donde se debe utilizar un agente reductor para que la reacción ocurra como es deseado. Esta reducción y oxidación son llevadas a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones ejemplificadas para los contaminantes antes mencionados:

Foto reducción:

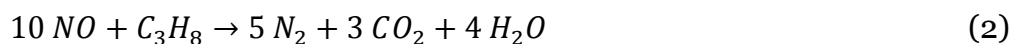


Foto oxidación:



Para el tratamiento de aguas contaminadas, se han llevado a cabo múltiples estudios tanto para residuos líquidos desde fuentes industriales [21] como para aguas grises de origen domiciliario [22]. Para estos tratamientos el semiconductor es utilizado en membranas, como parte de un medio filtrante, en las etapas de floculación de los tratamientos completos, existiendo diferentes parámetros a modificar para todos los casos con el fin de mejorar el desempeño de la degradación de los contaminantes hasta niveles adecuados.

1.2.4. Fotocatálisis del TiO_2

El óxido de titanio, también conocido como titania, aparece como el semiconductor más prometedor en el área de la fotocatálisis debido a su bajo costo, su alta disponibilidad y su buena fotoactividad en comparación a otros semiconductores, como ya fue mencionado previamente. Este material se encuentra presente en la naturaleza en tres distintas estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Estas estructuras son descritas como octaedros donde un átomo de titanio se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno. Dentro de estas estructuras, la anatasa es la de menor densidad debido a que existe una mayor distancia entre los átomos de titanio y oxígeno. [23,24]

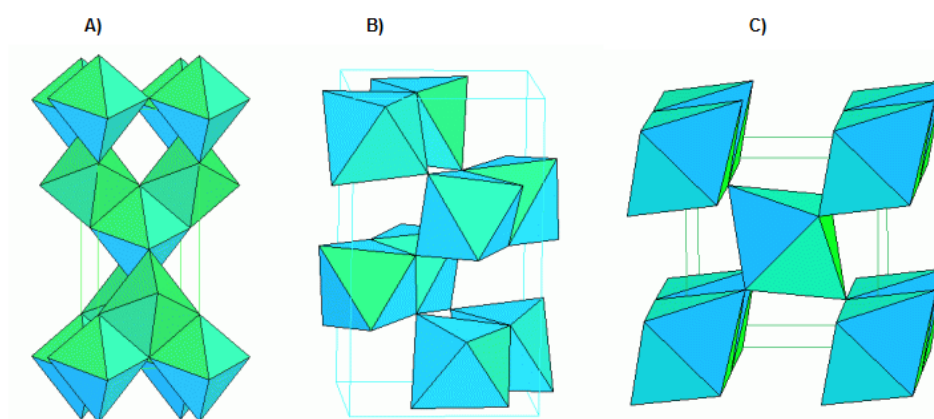


Figura 1.7: Estructuras cristalinas del TiO_2 . A) Anatasa, B) Brookita y C) Rutilo.

El *band gap* de la fase anatasa es de 3,2 eV mientras que el *band gap* del rutilo es de 3,0 eV, es decir, la longitud de onda necesaria para excitar un electrón en la estructura anatasa es menor y, por lo tanto, se requiere más energía para fotoactivar la anatasa que el rutilo [23], sin embargo, estudios demuestran que la fase anatasa tiene mejor desempeño fotocatalítico que el rutilo. Esto se debería a la posición de la brecha energética de la anatasa (ver Figura 1.5), la cual es más negativa que para el caso del rutilo y, en consecuencia se puede tener una mayor gama de especies reactivas durante la reacción resultando en una mayor actividad fotocatalítica. [25]

Existen variados aspectos que afectan la actividad fotocatalítica del TiO_2 , comenzando por su estructura cristalina, para la cual es necesario identificar, en una primera etapa, en qué porcentaje se encuentra cada una de estas dentro de la muestra disponible,

especialmente debido a las diferencias en cuanto a su actividad fotocatalítica y a que se ha demostrado que la fase amorfa del TiO_2 no posee actividad fotocatalítica. [26]

Además de la estructura cristalina, la actividad fotocatalítica del TiO_2 depende del tamaño de partícula, de los defectos dentro de la estructura, área superficial, entre otros. Por lo tanto, se debe tener especial cuidado con el método de síntesis del TiO_2 , de forma que tenga las propiedades deseadas. [26]

1.2.5. Quitosano

El quitosano es un co-polímero natural de N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina, que se obtiene a partir de la desacetilación, parcial o completa, de la quitina. [27] La quitina corresponde a un polímero encontrado en los caparazones y exoesqueletos de crustáceos. Cuando la desacetilación alcanza un 60%, la quitina se vuelve soluble en soluciones acuosas con pH ácido lo que lo hace altamente manejable y, por lo tanto, mejora su rango de aplicaciones en distintas áreas y pasa a llamarse quitosano. En la Figura 1.8, puede observarse la diferencia entre la quitina y el quitosano, donde se aprecia la eliminación de los grupos acetal.

En estado sólido, el quitosano corresponde a un polímero semicristalino. Su morfología y sus características cristalinicas han sido ampliamente investigadas debido a que su estructura depende ampliamente del grado de acetilación que tenga la muestra. Sin embargo, las propiedades del quitosano dependen, además, de la distribución de los grupos acetyl y de su peso molecular [28]. En particular, la solubilidad es altamente dependiente de estas dos características, para lo cual se deben realizar pruebas en medios ácidos con ácido acético y ácido clorhídrico para poder tener un valor para la solubilidad del quitosano bajo ciertas condiciones de pH.

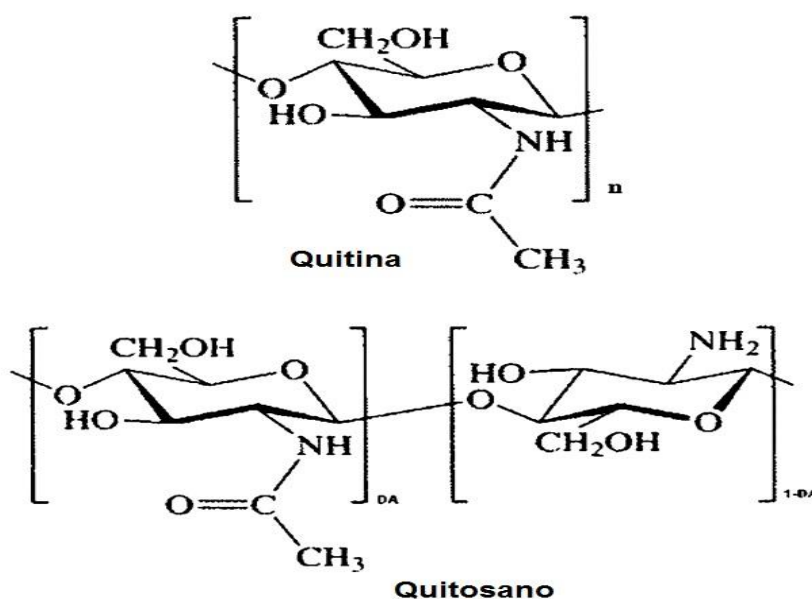


Figura 1.8: Estructuras de la quitina y quitosano. [27]

El quitosano puede formar con facilidad distintos complejos con metales y muchos materiales debido a la presencia de los grupos amino (-NH₂) e hidroxilo (-OH⁻), lo cual lo convierte en un gran agente para la captura de metales pesados en, por ejemplo, efluentes industriales [29], donde actuaría como agente quelante. Debido a su solubilidad, el quitosano es bastante versátil pudiendo formar una gran gama de materiales tales como hidrogeles, films, fibras, esponjas, etc.

A pesar de tener una menor estabilidad que la quitina, esta desventaja puede ser modificada con ciertas técnicas para mejorar sus propiedades químicas y mecánicas [27]. El quitosano presenta ciertas ventajas comparativas, como su facilidad de procesamiento, además de su biodegradabilidad y su actividad antibacteriana, que lo convierte en un compuesto adecuado para los tratamientos de residuos.

Sin embargo, su propiedad más relevante para este trabajo corresponde a la presencia de los grupos hidroxilo (-OH⁻) y amino (-NH₂), que aumentan la reactividad de los compuestos con los que esté acoplado en quitosano, debido a la posible formación de puentes de hidrógeno (mejorar adsorción) y a la alta capacidad oxidativa de estos grupos funcionales [27].

Tabla 1.5: Principales aplicaciones del quitosano. [Adaptado de [27]]

Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> • Mecanismo de defensa en plantas • Estimulación de crecimiento • Liberación de fertilizantes y nutrientes al suelo • Protección contra heladas.
Tratamiento de agua y residuos	<ul style="list-style-type: none"> • Floculante para clarificar el agua. • Remoción de iones metálicos • Reducir olores
Comidas y bebidas	<ul style="list-style-type: none"> • Aporte de fibra • Preservativo • Espesante y estabilizante
Cosméticos	<ul style="list-style-type: none"> • Humectante • Tratamiento para acné • Reducir estática en cabello
Biofarmaceuticos	<ul style="list-style-type: none"> • Anticoagulante • Antitumoral • Bactericida.

2. OBJETIVOS Y ALCANCES

2.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la adición de quitosano sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar composites de TiO₂-Quitosano con distintas proporciones másicas.
- Medir y comparar la actividad fotocatalítica de los composites en los rangos UV y visible.
- Estudiar, analizar y proponer aplicaciones para los composites sintetizados en el área de tratamiento de aguas contaminadas y potencialidades en el área de producción de H₂.

2.3. Alcances

El trabajo se encuentra enmarcado dentro de ciertos límites para las distintas etapas de este:

- La síntesis de los composites fue realizada utilizando TiO₂ sintetizado por investigadores del Laboratorio de Materiales a Nanoescala, del Departamento de Ciencia de los Materiales; y del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología; ambos pertenecientes a la FCFM, mientras que el quitosano fue adquirido a un distribuidor autorizado.
- La caracterización de los composites se realizó mediante variadas pruebas para encontrar su: tamaño de cristalino, *band gap*, área superficial, entre otros.
- La actividad fotocatalítica fue medida en base a la degradación de anaranjado de metilo como contaminante orgánico modelo debido a su estabilidad frente a la radiación lumínica.
- Las aplicaciones fueron analizadas de acuerdo al estudio de las constantes cinéticas para la degradación del contaminante modelo y las características de los composites.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Como fue mencionado en el punto 1.2.3, actualmente existen una serie de trabajos enfocados en aprovechar el rango visible de la luz en aplicaciones de fotocatalisis para tratamiento de aguas y otros. La adición de otros compuestos en conjunto con el TiO₂ busca, entre otras cosas, disminuir el *band gap* del TiO₂, evitar la recombinación del par hueco-electrón, aumentar área superficial, además de otros factores que llevan a, consecuentemente, mejorar la eficiencia de la reacción de óxido reducción.

Para esto, existen dos enfoques principales: dopaje de los semiconductores y la formación de compositos o sistemas acoplados.

3.1. Dopaje

A continuación se revisan diversos estudios sobre el dopaje de TiO₂. En estos estudios, distintas impurezas fueron insertadas dentro de la matriz de TiO₂ en bajos porcentajes, por lo que la impureza añadida eventualmente no aparecería en un estudio de caracterización como difracción de rayos X.

3.1.1. Dopaje con metales

Existen muchos estudios donde se han añadido distintos metales a matrices de TiO₂, principalmente metales de transición como Fe y Cu, con la finalidad de otorgar características deseables al TiO₂, tales como, la inhibición de la recombinación del par electrón-hueco ya que actuarían como captosres de carga tanto positiva (h^+) como negativa (e^-), mejorando de esta forma la fotoactividad del TiO₂. Por otro lado, debido a sus niveles d incompletos, estos metales serían capaces de disminuir el *band gap*, mejorando desde otra perspectiva la actividad fotocatalítica de la matriz inicial [30].

En la bibliografía se han descrito tanto resultados positivos como negativos, apuntando a mejoras mínimas o inexistentes en la fotoactividad del TiO₂, además de considerar los altos costos de, por ejemplo, los metales nobles como la plata y el platino, lo que lleva a creer que el mejor foco para este tipo de estudios es el uso de metales de transición más baratos como el hierro y el cobre. Sin embargo, aún se está investigando en lo que respecta a cómo afectaría el método de síntesis utilizado en las características posteriores del fotocatalizador, ya que se ha hallado que, en el caso de los metales nobles, esto es un factor que afecta la *performance* fotocatalítica [31]. Por otro lado, el uso de sistemas con co-dopaje también ha sido estudiado, sin embargo, no en tanta profundidad como para llegar a entender adecuadamente el mecanismo de la reacción de degradación de contaminantes [32].

A continuación, en la Tabla 3.1 se resumen distintos artículos enfocados en el uso de distintos metales para dopar las matrices de titania, junto con el método de síntesis utilizado, el contaminante modelo a degradar y los resultados de degradación obtenidos para las condiciones aplicadas a cada estudio.

Tabla 3.1: Estudios realizados utilizando iones metálicos como dopante

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentraciones	Degradación Tiempo	Ref.
Fe/TiO ₂	Método hidrotérmal ultrasónico	Azul de metileno (MB)	Lámpara Philips CFL 150 W	MB - 10 mg/l Muestra - 0,5 g/l	93% 180 min	30
Ag/TiO ₂	Sol-gel	Cr (IV)	Lámpara de Xe 300W	CR (IV) - 10 g/l Muestra - 0,02 g/l	99,8% 240 min	31
Cu-Ni/TiO ₂	Co-precipitación	Eriocromo Cianina R (ECR)	Lámpara de Xe 200W	ECR - 100 mg/l Muestra - 2 g/l	99% 120 min	32
Fe/TiO ₂	Sol-Gel	As (III)	Lámpara halógena Philips 25 W	As (III) - 0,5 mg/l Muestra - 0,25 g/l	100% 180 min	33
Cu/TiO ₂ (NTs)	Anodización	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xe 200W	MB - 2 mg/l Muestra - NP	90% 120 min	34
Ir/TiO ₂	Método hidrotérmal/ Microondas	Acetaldehído	Lámpara LED 1mW/cm ²	Contaminante - 500 mg/l Muestra - 800 mg/l	50% 21 horas	35
In ³⁺ /TiO ₂	Sol-gel	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Hg 500 W	MB - 8 mg/l Muestra - 5 g/l	80% 7 hours	36
Co (0,1at.%) -B (2at.%) /TiO ₂	Sol-gel	Rodamina B (RhB) p-Nitrofenol (p-NP)	Lámpara de Xe 150W	RhB/p-NP - 10 mg/l Muestra - 0,4 g/l	95% 120 min (RhB) 90% 240 min (p-NP)	37
Cu ²⁺ /TiO ₂	Sol-gel	<i>E. coli</i>	Lámpara Philips WW T5 8W	Bacteria - 10 ⁸ cfu/ml Muestra - 0,2 g/l	90% 240 min	38
Ni ²⁺ /TiO ₂	Sol-gel	<i>E. coli</i>	Lámpara Philips WW T5 8W	Bacteria - 2,7x10 ⁴ cfu/ml Muestra - 0,2 g/l	100% 300 min	39
Fe ³⁺ /TiO ₂	Sol-gel	Rojo reactivo 198 (RR-198)	Lámpara de Hg 250W	RR-198 - 100 mg/l Muestra - 1 g/l	43% 300 min	40
Pt ⁴⁺ /TiO ₂	Sol-gel	NO _x	Lámpara halógena de Tungsteno 500W	NO _x - 39-41 ppm Muestra - 50 mg	25,9% 60 min	41
Zr-Ag/TiO ₂	Sol-gel	4-Nitrofenol (4-NP) Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de Tungsteno Philips 200W	4-NP - 0,1 mmol/l Muestra - 0,2 g/l MO - 1 mmol/l Muestra - 0,33 g/l	94% 8 min (4-NP) 93% 7 min (MO)	42
Sr-Ag/TiO ₂	Sol-gel	Verde diamina (DG-6) Azul reactivo 160 (RB-160)	Fotoreactor Multi-lámpara (Heber Scientifics)	DG-6/RB-160 - 10 mg/l Muestra - 0,7 g/l	81%(DG-6) 69%(RB-160) 100 min	43
Bi/TiO ₂	Sol -gel/ Método Hidrotérmal	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de Xe 300 W	MO - 1mmol/l Muestra - 0,06 g/l	40% 210 min	44
Ti ³⁺ /TiO ₂	Sol -gel/ Método Hidrotérmal	Azul de metileno (MB)	Lámpara de arco de Xe 300 W	MB - 2x10 ⁻⁵ mol/L Muestra - 0,6 g/l	95% 80 min	45
Fe-Cd/TiO ₂	Sol-gel	<i>E. coli</i>	Lámpara halógena de tungsteno 50W	Bacteria - 10 ⁷ cfu/ml Muestra - 1,0 g/l	99,9% 45 min	46

Tabla 3.1 (cont.): Estudios realizados utilizando iones metálicos como dopante

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentraciones	Degradación Tiempo	Ref.
Zn-Mn/TiO ₂	Sol-gel	Azul de metileno (MB)	Estimulador solar 450W	MB – 2 mM Muestra – 62 mM	90% 50 min	47
W/TiO ₂ (5 mol%)	Método hidrotermal	Azul Brillante (FCF)	Luz solar	FCF – 2 mg/l Muestra – 1,4 g/l	93,25% 180 min	48
V/TiO ₂ Cr/TiO ₂	---	Anaranjado de metilo (MO)	20 Lámparas LED	MO – 200 mg/l Muestra – 3,3 g/l	14% (V/TiO ₂) 11% (Cr/TiO ₂) 30 min	49

3.1.2. Dopaje con no-metales

Varios investigadores han considerado la adición de elementos no metálicos, tales como carbono, nitrógeno o flúor, dentro de matrices de TiO₂, con el fin de mejorar la fotoactividad de este. En el caso de estos elementos, se ha encontrado que la existencia de los orbitales 2p en sus configuraciones, se solapan con los niveles energéticos del TiO₂ modificando su banda de valencia generando un *band gap* más estrecho. Por otro lado, la adición de estos elementos genera modificaciones en la superficie del material, mejorando sus características [50].

Se explica además, que la razón del mejoramiento de la actividad fotocatalítica en el rango visible, luego de la adición de dopantes no metálicos, corresponde a la formación de centros de color dentro del *band gap*, lo cual permite la absorción dentro de un rango mayor de longitudes de onda.

Sin embargo, se explica que la creación de defectos en la microestructura del TiO₂ luego de la adición de dopantes puede generar centros de recombinación lo que conlleva un descenso en la actividad fotocatalítica del semiconductor; es por esto que se requiere un cuidado especial tanto en la concentración, como en el método de síntesis de los compuestos [50]. En la Tabla 3.2, se encuentran una serie de estudios donde se utilizan elementos no metálicos como dopantes de la matriz de TiO₂ con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica dentro del rango visible.

Tabla 3.2: Estudios realizados utilizando elementos no metálicos como dopante

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref.
N/TiO ₂ (1:1)	Sol-gel	Anaranjado de metileno (MO)	Lámpara de Xe de alta presión 300W	MO – 20 mg/L Muestra – 1 g/L	96,6% 90 min	51
S/TiO ₂	---	Rodamina B (RhB)	Luz solar	RhB – 37,6 μM Muestra – 0,8 g/L	53% 80 min	52
F (10%p/p)/TiO ₂	Sol-gel	Azul de metileno (MB)	Lámpara halógena de metal 400W	MB – 10 mg/L Muestra – 2 g/L	91% 240 min	53
C/TiO ₂	Sol-gel	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xe 300W	RhB – 5 mg/L Muestra – 0,5 g/L	95% 60 min	54
C-N-S/TiO ₂	Sol-gel	Microcistina-LR (MC-LR)	Dos lámparas fluorescentes 15W	MC-LR – 0,5 μM Muestra – 0,5 g/L	100% 300 min	55

Tabla 3.2 (cont.): Estudios realizados utilizando elementos no metálicos como dopante

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref.
N-B-F/TiO ₂	Método asistido por microondas	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de arco de Xe 300W	MO – 10 mg/l Muestra – 1 g/l	84,2% 100 min	56
N-F/TiO ₂	Tratamiento hidrotermal/ Agitación con NaF	Rodamina B (RhB) 4 – Nitrofenol (4-NP)	Lámpara de Xe	RhB – 10 mg/l 4-NP – 15 mg/l Muestra 1 g/l	90% (RhB) 62% (4-NP) 300 min	57
I/TiO ₂ (50% mol)	---	Bisfenol A (BPA)	Luz solar	BPA – 10 mg/l Muestra – 8 g*	100% 30 min	58
S/TiO ₂	Síntesis solvotermal	Rodamina B Azul de metileno	Lámpara de Xe 150W	RhB – 22,5 mg/l MB – 20 mg/L Muestra – 2 g/l	97% (RhB) 100% (MB) 120 min	59
N-F/TiO ₂	Sol-gel	Microcistina-LR (MC-LR)	Dos lámparas fluorescentes 15W	MC-LR – 5 mg/l Muestra – 0,5 g/l	90% 480 min	60
N-S/TiO ₂	Tratamiento Hidrotermal/Calcinaci	4-clorofenol (4-CP)	Lámpara de Xe 350W	4-CP – 1x10 ⁻⁴ M Muestra – 5 g/l	80% 90 min	61
C/TiO ₂ (Esferas)	Deposición secuencia	Rodamina B (RhB)	Lámpara de arco de Xe 350W	Tinte – 0,01 mM Muestra – 1 g/l	95% 30 min	62
C/TiO ₂	Sol-gel	<i>L. monocytogenes</i>	Lámpara fluorescente	Bacteria – 1x10 ⁵ cfu/ml Muestra – 1 g/l	>90% 150 min	63
C-N-S/TiO ₂ (3,0 mol%)	Sol-gel	Cr (VI)	Lámpara de Xe 500W	Cr (VI) – 10 mg/l Muestra – 0,2 g/l	100% 50 min	64
I/TiO ₂	Sol-gel/ Tratamiento solvoterr	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xe 300W	Tinte – 10 mg/l Muestra – 625 mg/l	>90% 60 min	65

* Prueba realizada en un reactor continuo

3.1.3. Dopaje con elementos de tierras raras

El uso de elementos de la serie de los lantánidos como dopantes de TiO₂ ha sido igualmente estudiado. Los elementos de tierras raras presentan propiedades que apuntan hacia la mejora de la fotoactividad del TiO₂ en el rango de la luz visible; en particular, los distintos estudios distinguen la presencia de los orbitales *f* en estos elementos, lo que les permite formar complejos estables con varias bases de Lewis, tales como grupos amino, aldehídos, alcoholes, entre otros. [66]

Por otro lado, se mencionan las propiedades luminiscentes de algunos de estos elementos, lo cual, al encontrarse en conjunto con titania, permite mayor absorción de la luz en longitudes de onda sobre los 400 nm, mejorando de esta forma, la capacidad fotocatalítica del compuesto formado [67]. A continuación, en la Tabla 3.3 se presentan algunos resultados obtenidos por distintos investigadores que han incorporado el uso de elementos de tierras raras en sus estudios.

Tabla 3.3: Estudios realizados utilizando elementos de tierras raras como dopante

Muestra	Método	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref.
Yb³⁺/TiO₂ Er³⁺/TiO₂ (0,5%mol)	Sol-gel	Fenol	Lámpara de Xenón 400W	Fenol – 0,21 mM Muestra – 10 g/l	89% (Yb ³⁺ /TiO ₂) 75% (Er ³⁺ /TiO ₂) 180 min	67
Pr/TiO₂ (0,25%mol)	Sol-gel	Fenol	Lámpara de Xenón 1000W	Fenol – 0,21 mM Muestra – 5 g/l	25% 60 min	68
Nd³⁺/TiO₂ (0,25%at)	Hidrotermal	Azul de metileno (MB) 4- Clorofenol (4-CP)	Estimulador Solar Heber	MB – 50 ppm 4-CP – 30 ppm Muestra – 4 g/l	>80% (MB) 70% (4-CP) 60 min	69
Nd/TiO₂ (0,25%at)	Sol-gel	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xenón 300W	MB – 0,01 g/l Muestra – 10 g/l	70% 120 min	70
Ce/TiO₂	Sol-gel modificado	Rodamina B (RhB) Fenol	Estimulador solar Suntest	RhB – 25 mg/l Fenol – 25 mg/l Muestra – 500 mg/l	100% (RhB) 80% (Fenol) 600 min	71

3.2. Compositos

Además del uso del método del dopaje, se utilizan sistemas acoplados, donde se añaden compuestos en mayor porcentaje a la matriz de TiO₂, donde no se utilizan los intersticios de la red cristalina del semiconductor, si no que se establece un material compuesto, ya sea introduciendo el material en los poros del semiconductor; usándolos como soporte para incorporar el TiO₂, entre otros, donde todos los materiales utilizados son apreciables en un análisis de caracterización.

3.2.1. Compositos metálicos

En general para estos casos, nanopartículas metálicas son depositadas en los poros del semiconductor, o se genera un sistema híbrido similar a un entrecruzamiento de las partículas de ambos materiales. De acuerdo a una serie de investigaciones, la presencia de nanopartículas metálicas en la matriz de TiO₂ incorpora una serie de ventajas para la aplicación fotocatalítica del semiconductor inicial. En muchos casos se ha establecido un notorio aumento del área superficial del material, lo que mejora la capacidad de adsorción del contaminante lo que, en consecuencia, aumenta la tasa de degradación de este. Por lo demás, el uso de metales permite mejorar el campo de absorción del TiO₂, ampliando el rango de luz que es capaz de utilizar; y, finalmente, se ha hallado que la presencia de nanopartículas de metales nobles, ralentiza la recombinación de los pares electrón-hueco, lo cual concluye en un aumento de la fotoactividad del semiconductor inicial [72].

En la Tabla 3.4 se encuentran resumidos algunos de los avances realizados en los últimos años en cuanto a la síntesis de nanocompositos de TiO₂ y distintos metales, además de su principal resultado en el rango de la luz visible.

Tabla 3.4: Estudios realizados utilizando compositos TiO₂/Metal

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref.
TiO ₂ /Ag	Plantilla híbrida	4-Nitrofenol (4-NP)	Lámpara de Mercurio	4-NP – 1,8x10 ⁻⁴ M Muestra – 1 g/l	98% 2 min	72
TiO ₂ /Au	Deposición-Precipitación	Azul de metileno (MB)	Lámparas halógenas de tungsteno 500W	MB – 30 mg/l Muestra – 142, 8 mg/l	80% 240 min	73
TiO ₂ /Co	Sol-gel	Rodamina B (RhB)	Lámpara de arco de Xenón 1000W	RhB – 50 mg/l Muestra – 1,0 g/l	80% 120 min	74
TiO ₂ /Ag	---	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de Xenón 300W	MO – 20 mg/l Muestra – 1 g/l	100% 120 min	75
TiO ₂ /Pd	Sol-gel/ Impregnación	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xenón 300W	MB – 50 mg/l Muestra – 0,5 g/l	50% 60 min	76

3.2.2. Compositos semiconductores

Además de metales, existen estudios donde se añaden otros semiconductores al TiO₂ con la finalidad de mejorar su performance fotocatalítica en el rango visible de la luz. Para esto se han utilizado métodos termal y de impregnación para obtener nanopartículas de ambos semiconductores asociados. En el caso de estos sistemas acoplados con semiconductores con *band gap* más estrechos, se genera un efecto de transferencia del par electrón-hueco, donde los electrones pasan desde la banda de conducción (BC) más negativa hacia la más positiva de los semiconductores; y los huecos van desde la banda de valencia (BV) más positiva hacia la más negativa [77]. De esta forma, los electrones y huecos del compuesto resultante son más fáciles de excitar bajo luz visible, lo que aumenta el rango de longitudes de onda admisibles para la aplicación fotocatalítica de estos. [78]

Otra ventaja que representa este enfoque, es que de esta manera se pueden aprovechar las propiedades de semiconductores con características superiores en comparación con la titania, pero que poseen ciertas desventajas frente al TiO₂, tales como mayores tamaños de partícula, altos costos, dificultades de síntesis, lo que retiene su producción de gran escala, mermando las posibles aplicaciones. Sin embargo, estudios sugieren que, al acoplar estos semiconductores con TiO₂, es posible superar las desventajas antes mencionadas, generando un efecto sinérgico que lleva a un aumento de la fotoactividad del material resultante [79].

Tabla 3.5: Estudios realizados utilizando compositos TiO₂/Semiconductor

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref
Fe ₂ O ₃ / TiO ₂	Método solvotermal	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xe 300W	RhB – 10 mg/l Muestra – 1 g/l	94,7% 120 min	78
Ag ₃ PO ₄ / TiO ₂	Sol-gel/ Deposición	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xe 150W	MB – 20 mg/l Muestra – 0,5 g/l	100% 28 min	79
CuO/TiO ₂	Impregnación de TiO ₂ sobre acetato de cobre	Ácido gálico	Vis-LEDs 20 mW/cm ²	Ac. Gálico – 50 mg/l Muestra – 0,5 g/l	70% 150 min	80

Tabla 3.5 (cont.): Estudios realizados utilizando compositos TiO₂/Semiconductor

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref
MoS₂/ TiO₂ (Soporte: Zeolitas)	Método hidrotermal-ultrasónico	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de arco de Xe XG500	MO – 20 mg/l Muestra – 0,5 g/l	95% 60 min	81
Ag₃VO₄/ TiO₂	Sol-gel/ Método hidrotermal	Vapor de Tolueno	Lámpara de Xe 500W	Tolueno – 120 mg/L Muestra – 0,1 g*	70% 240 min	82
In₂O₃/ TiO₂	Método asistido por spray aerosol ultrasónico	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara halógena de Tungsten o 300W	MO – 10 mg/l Muestra – 1 g/l	90% 300 min	83
AgI/ TiO₂	Método de disolución-precipitación	Cr (VI)	Lámpara halógena 300W	Cr (VI) – 160 µM Muestra – 1 g/l	85% 60 min	84
Fe₂O₃/ TiO₂ (Soporte: Grafeno)	Método de impregnación húmeda	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xe 500W	MB – 10 mg/l Muestra – 0,3 g/l	98% 150 min	85
La₂O₃/ TiO₂	Impregnación/Calc inación	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xe 500W	RhB – 1x10 ⁻⁵ M Muestra – 3x3 cm ² /25ml**	>50% 200 min	86
CuS/ TiO₂	Ruta de funcionalización de superficie	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xe 500W	MB – 10-5 M Muestra – 0,3 g/l	90% 60 min	87

3.2.3. Compositos poliméricos

Finalmente, se consideran los estudios donde se han utilizado sistemas acoplados de TiO₂ y distintos polímeros, buscando mejorar el desempeño de este semiconductor dentro del rango de luz visible.

El uso de materiales poliméricos para la formación de sistemas acoplados con titanía, permite mayor flexibilidad y variantes para sus aplicaciones, ya que permite sintetizar films, membranas, geles, fibras, etc.; lo que aumenta la gama de posibilidades para las aplicaciones fotocatalíticas de dichos materiales. Algunos de los materiales poliméricos utilizados en la formación de estos compositos, añaden sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, al compuesto final, además de sus características como adsorbentes, agentes quelantes, capacidad para formar complejos con contaminantes, entre otros; lo cual permite que los materiales resultantes posean propiedades únicas y particulares para la aplicación deseada [88].

En particular, los grupos hidroxilo, carbonilo o aminos, presentes en polímeros como el quitosano o el PVA, aumentan la fotoactividad del composito en cuanto a la degradación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Se puede, además, dependiendo del método de síntesis, aumentar el área superficial del TiO₂, mejorar la porosidad lo que permite mayor adsorción de contaminantes, además que muchos de los polímeros utilizados en los estudios, son biodegradables, siendo esta una ventaja comparativa frente a otros métodos para mejorar el desempeño del TiO₂ [88,89,90]. En la Tabla 3.6, se presentan variados estudios de compositos poliméricos de TiO₂, considerando desde la síntesis hasta su principal resultado en términos de degradación de contaminantes.

Tabla 3.6: Estudios realizados con compositos TiO₂/Polímero

Muestra	Síntesis	Contaminante	Fuente de luz	Concentración	Degradación Tiempo	Ref.
TiO ₂ /Quitosano	----	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de Xenón 300W	MO – 15 mg/l Muestra – 0,5 g/l	71,8% 240 min	89
TiO ₂ /PVA	Asistida por microondas/ Disolución	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xenón 150W	RhB – 10 ⁻⁵ M Muestra – 1 g/l	100% 40 min	90
TiO ₂ /Quitosano	Sistema capa por capa	Rojo reactivo 4	Lámpara fluorescente Philips 45W	RR4 – 30 mg/l Muestra - NP	100% 60 min	91
TiO ₂ /PPy	Polimerización oxidativa sobre poros de TiO ₂	Azul de metileno (MB)	Lámpara de arco de Xenón de alta presión 500W	MB – 10 mg/L Muestra – 150 mg/l	50% 90 min	92
TiO ₂ /Quitosano	Sol-gel	Anilina	Lámpara halógena 47W	Anilina – 5x10 ⁻⁴ M Muestra – NP	95% 540 min	93
TiO ₂ /PPy	Polimerización oxidativa sobre poros de TiO ₂	Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xenón de alta presión 100 mW/cm ²	RhB – 25 mg/l Muestra – 0,2 g/l	90% 120 min	94
TiO ₂ /PANI	----	Azul de metileno (MB) Rodamina B (RhB)	Lámpara de Xenón 500W	Tinte – 10 mg/l Muestra – 0,5 g/l	99,6% 60 min (MB) 96,5% 30 min (RhB)	95
TiO ₂ /PANI	Método hidrotérmal/ Calcinación	Anaranjado de metilo (MO)	Lámpara de arco de Xenón 500W	Tinte – 10 mg/l Muestra – 1 g/l	96% 360 min	96
TiO ₂ /PPy	Método hidrotérmal	Azul de metileno (MB)	Lámpara de Xenón 300W	MB – 15 µM Muestra – 10 a 40 mg	100% 80 min	97
TiO ₂ /PVAc (Fibras)	Air Jet Spinning	Azul de metileno (MB)	Luz solar	MB – 1,5x10 ⁻⁵ M Muestra*	70% 180 min	98

*En esta prueba, se expuso un film del composito al tinte.

3.2.3.1. Sistemas TiO₂/quitosano

Como se menciona en el punto anterior, existen una gran cantidad de estudios que buscan mejorar el desempeño de la titania como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible y, dada la naturaleza de este trabajo, donde se busca utilizar quitosano para mejorar la fotoactividad del TiO₂, es necesario profundizar en los estudios existentes relacionados a este tipo de compositos.

A continuación se muestran algunos estudios de los mencionados, donde se utiliza el sistema conjunto de TiO₂ y Quitosano y su desempeño en la degradación de contaminantes bajo luz visible, sin embargo también son mencionados trabajos donde se utilizó luz UV como fuente de radiación a modo de contraste y para analizar cómo el quitosano aporta a la actividad fotocatalítica del TiO₂.

Como fue mencionado en la sección 1.2.5, el quitosano es capaz de actuar como agente quelante atrapando gran cantidad de iones de metales pesados gracias a la presencia de

los grupos amino que son fácilmente protonados [29,89, 99], además de evitar la aglomeración de las partículas de semiconductor inmovilizando las partículas de forma de mejorar la separación del fotocatalizador luego de la reacción [99, 100].

Los sistemas TiO_2 /quitosano han demostrado ser bastante versátil, ya que han sido utilizados para el tratamiento de aguas residuales de origen domiciliario [22], además de la degradación de variados contaminantes orgánicos como anaranjado de metilo [89, 100], rojo reactivo 4 [91], anilina [93], fenol [101], entre otros. Otro aspecto que demuestra la versatilidad de estos composites es la gran variedad de formas en que estos son utilizados, ya que pueden ser films [89], sistemas bicapa [101], polvos [102] lo que permite que los fotocatalizadores puedan ser adaptados a distintos sistemas de tratamiento de acuerdo a los requerimientos de tratamiento, como puede ser ejemplificado en el sistema que se aprecia en la Figura 3.1.

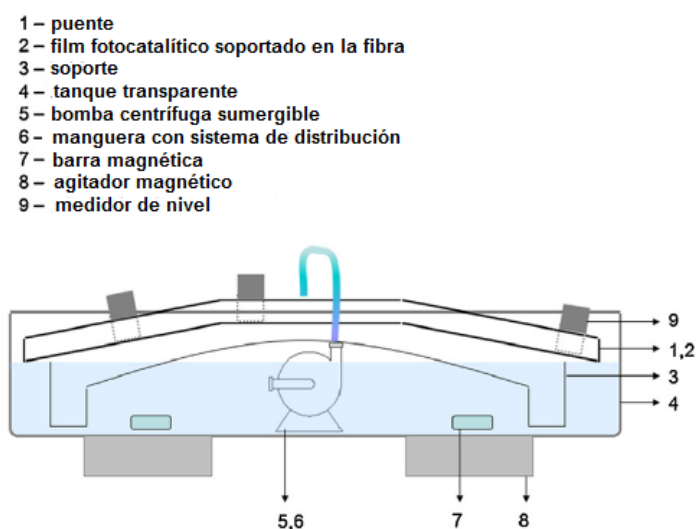


Figura 3.1: Esquema experimental utilizado en [22]

Otro punto a destacar es que estudios han demostrado que efectivamente la adición de quitosano a la titanía es capaz de reducir la brecha energética existente entre las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 de forma de facilitar la formación del par hueco-electrón, tal como puede ser visto en los resultados presentados en la Tabla 3.7. En esta se aprecia que luego de un proceso de adición de quitosano y calentamiento, el band gap del TiO_2 puede descender hasta en un 50% en comparación a la brecha energética inicial

Tabla 3.7: *Band gaps* de las muestras sintetizadas en [93].
 Entre paréntesis la temperatura a la que fue expuesta cada muestra

Muestra	Longitud de onda (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
TiO_2 (Anatasa)	385	3,22
CS-TiO_2 (25°C)	535	2,32
CS-TiO_2 (50°C)	550	2,26
CS-TiO_2 (100°C)	650	1,91
CS-TiO_2 (200°C)	750	1,65

La eficiencia de los sistemas TiO_2 /quitosano bajo radiación visible también ha quedado demostrada como se puede ver en la Tabla 3.6, alcanzando niveles de degradación por sobre el 90% [22, 91, 93] con excepción del anaranjado de metilo que corresponde a un compuesto que ha demostrado ser más estable frente a la radiación [89] y, por lo tanto, sería un mejor predictor de la capacidad real de degradación de los contaminantes presentes en los flujos a tratar. En la Figura 3.2 se puede ver cómo el sistema de generación de partículas in situ es capaz de degradar la totalidad de la anilina presente luego de 9 horas de exposición, mientras que en la Figura 3.3 se aprecia la degradación de anaranjado de metilo frente a la acción de distintos compositos donde participa el quitosano y otro semiconductor como el ZnO.

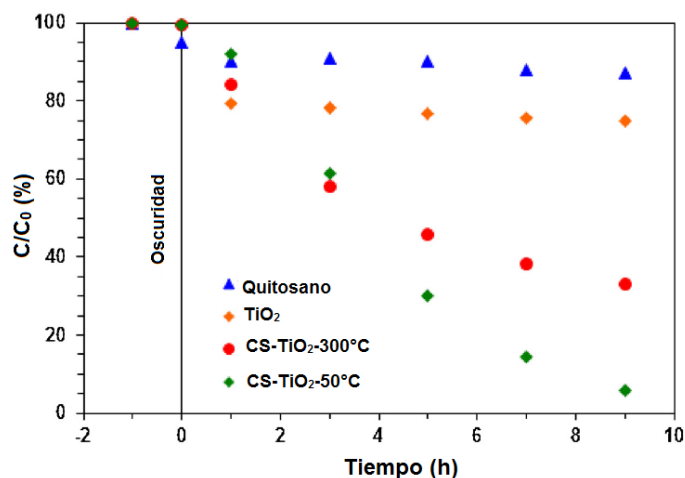


Figura 3.2: Degradación de anilina luego de 9 horas. [93]

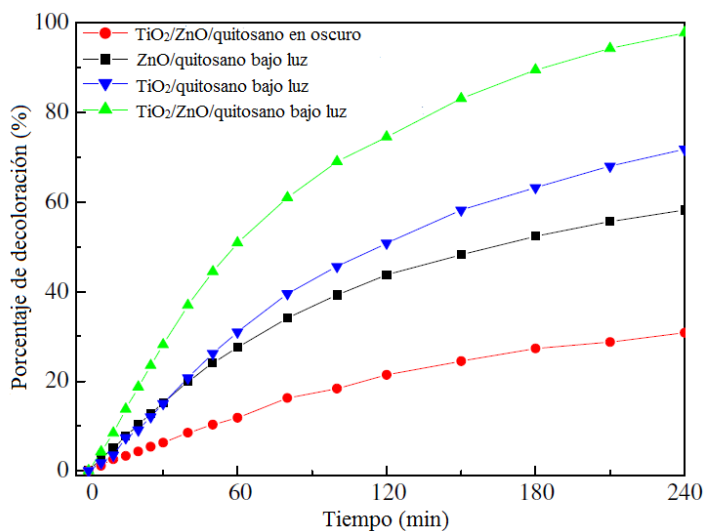


Figura 3.3: Decoloración de anaranjado de metilo. [89]

En cuanto a la cinética de degradación de los sistemas TiO_2 /quitosano, varios autores coinciden en que esta corresponde a una cinética de primer orden, simplificada del modelo de Langmuir-Hinshelwood, la cual es aplicable tanto para rango UV [103] como para el rango visible [89, 91]. Esta cinética de primer orden permite entender la influencia de la concentración de contaminante y de fotocatalizador dentro del sistema fotocatalítico, de forma de poder extraer las condiciones óptimas para el tratamiento requerido.

En la Figura 3.4 se aprecia cómo influye la concentración de contaminante, en este caso anaranjado de metilo, en la cinética de degradación de acuerdo a Langmuir-Hinshelwood. Se aprecia que el valor más alto para la constante cinética corresponde a la menor concentración de tinte, mientras que el mayor grado de degradación es alcanzado para un valor intermedio de concentración, a partir de lo cual es posible extraer conclusiones sobre posibles efectos de transferencia de masa, saturación, llegada de la luz al fotocatalizador, entre otros.

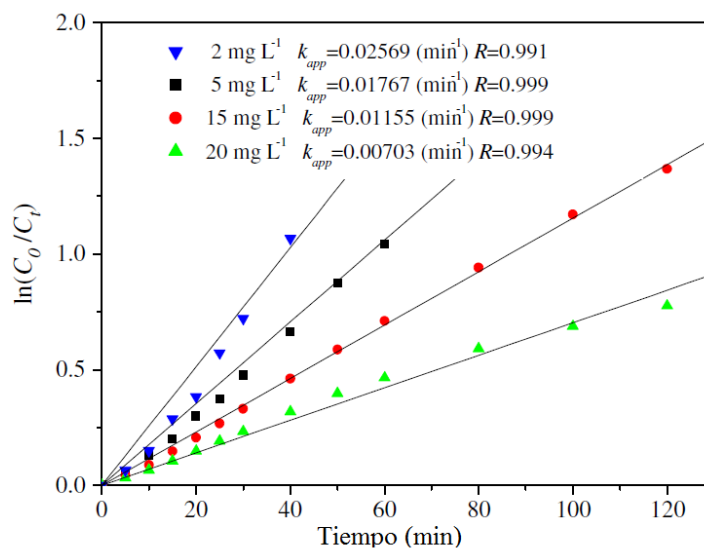


Figura 3.4: Efecto de la concentración inicial de AM en la cinética de primer orden. [89]

4. SÍNTESIS Y METODOLOGÍA

Todos los materiales utilizados se encuentran asociados al Laboratorio de Materiales a Nanoescala (LMN), perteneciente al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile. Las instalaciones utilizadas corresponden tanto al LMN como al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la FCFM.

4.1. Síntesis

4.1.1. Síntesis de TiO₂

Para la síntesis de las nanopartículas de titania, se mezclan 28 mL de ácido acético ($\geq 99,7\%$) con 52,5 mL de isopropanol ($\geq 99,5\%$) y se agita por aproximadamente 30 min. Luego se agregan 24,5 mL de isopropóxido de titanio (TTIP, 97%, Sigma-Aldrich) y se deja reaccionar por 30 min más. Finalmente se agregan 17,5 mL de agua desionizada (0,060 $\mu\text{S}/\text{cm}$). El resultado de esta etapa debiese ser un gel resistente a la agitación.

Posterior a la formación del gel, este se deja secar a temperatura ambiente para la evaporación del ácido acético y de los restos de agua remanentes. Finalmente, la muestra en polvo es calcinada a 400°C durante una hora para obtener la fase anatasa del TiO₂.

4.1.2. Síntesis de nanocompositos TiO₂-Quitosano

Para la síntesis de los distintos fotocatalizadores, se tomaron 20 mL de ácido acético ($\geq 99,7\%$) en un vaso precipitado de 150 mL. Posteriormente se miden distintas masas de TiO₂ y quitosano (*Sigma Aldrich*, DDA 75-85%) con razones de 1:3, 1:1 y 3:1, para las muestras de 25, 50 y 75% de TiO₂ respectivamente; para luego ser agregadas al ácido acético bajo agitación constante por 25 a 30 minutos. Las muestras sintetizadas fueron nombradas de acuerdo a la nomenclatura presentada en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Nombres asignados a las muestras sintetizadas

Nomenclatura	Contenido quitosano	Contenido TiO ₂
QT-75	25%	75%
QT-50	50%	50%
QT-25	75%	25%

Posteriormente, el vaso precipitado fue puesto bajo un baño ultrasónico por una hora, luego de lo cual fue agregada una solución de NaOH (0,1 M) para generar precipitación del quitosano al aumentar el pH. Luego del ajuste de pH, se utiliza una centrífuga a 10.000 rpm por 15 minutos para separar la fase sólida de la líquida. La fase sólida fue recuperada y puesta a secar sobre una placa Petri a 50-55°C por 12 horas hasta extraer los restos de ácido acético y agua. Una vez finalizado el secado, la muestra es extraída desde la placa hasta obtener un polvo, el cual, a mayor contenido de polímero era menos fino.

4.2. Caracterizaciones

Para caracterizar los fotocatalizadores sintetizados se utilizó difracción de rayos X, con la finalidad de observar la presencia de la fase anatasa en las muestras y comprobar si existen peaks asociados al quitosano y si dichos peaks son apreciables en las muestras de compositos.

Se utilizó espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fotoluminiscencia para el análisis de la fotoactividad de los compositos, de la misma forma que se buscaba el cálculo de los *band gaps* de estos. Para evidenciar la presencia de los grupos amino (-NH₂) e hidroxilo del quitosano dentro de los compositos, se utilizó espectroscopía IR con transformada de Fourier. Para determinar el área superficial de los compositos se realizó en análisis de Brunauer-Emmett-Teller. Todos estos análisis fueron realizados con la finalidad de comprender cómo el Quitosano afecta al TiO₂ en cuanto a su fotoactividad.

4.3. Estudio fotocatalítico

Las pruebas de actividad fotocatalítica de los compositos fueron llevadas a cabo tanto para rango UV como para rango visible para la degradación de anaranjado de metilo. En el caso de las pruebas en UV, se utilizó una lámpara *Blak-Ray*® B-100A de 100W; mientras que para las pruebas en rango visible se utilizó un simulador solar (*SCIENCETECH* SF300B). En ambas pruebas, el procedimiento fue similar: 50 mg del fotocatalizador fueron disueltos en 200 mL de una solución de anaranjado de metilo (50 mg/L) dentro de un reactor de 500 mL; luego, todo el sistema fue puesto bajo agitación en condiciones oscuras por 20 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción entre las muestras y el colorante.

Posterior a esto, el reactor fue ubicado bajo la fuente de iluminación correspondiente y cada 20 minutos, una alícuota de 1,5 mL fue extraída desde el seno del fluido, hasta completar un total de 120 minutos. Las muestras se dejaron reposar hasta que decantara la fase sólida y se midió la absorbancia del líquido sobrenadante utilizando un espectrofotómetro UV. Se consideran los *peaks* ubicados en la longitud de onda de 464,9 nm que corresponden al anaranjado de metilo.

Finalmente, las curvas de degradación obtenidas fueron analizadas de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (4)$$

donde:

k: constante cinética de la reacción; [mg/L/min]

K: coeficiente de adsorción del reactante; [L/mg]

C: concentración del colorante; [mg/L]

Este modelo puede ser simplificado, asumiendo que $KC \ll 1$ para bajas concentraciones del reactante, llegando a lo siguiente:

$$-\frac{dC}{dt} = kKC = k_{app}C \quad (5)$$

Integrando la ecuación 7, se llega a la expresión de pseudo primer orden que se utilizará para el análisis de la fotodegradación del anaranjado de metilo. Con esto será posible la obtención de las constantes cinéticas y permitirá comparar los desempeños fotocatalíticos de los nanocompositos sintetizados.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (6)$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterizaciones

5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvo el difractograma para las tres muestras sintetizadas, además de los patrones para el TiO_2 y el Quitosano puros. Los resultados se pueden ver en la Figura 5.1, donde es posible apreciar que a medida que aumenta la cantidad de polímero en el compuesto, la intensidad de los *peaks* disminuye hasta alcanzar los menores valores en la muestra que contiene sólo 25% de titanía. Por otro lado, a mayor contenido de polímero en las muestras se observa un ensanchamiento de los *peaks* debido a la disminución del tamaño de partícula ya que, a mayor contenido de quitosano la estructura se vuelve cada vez menos cristalina lo que explica el decrecimiento de la intensidad de los difractogramas.

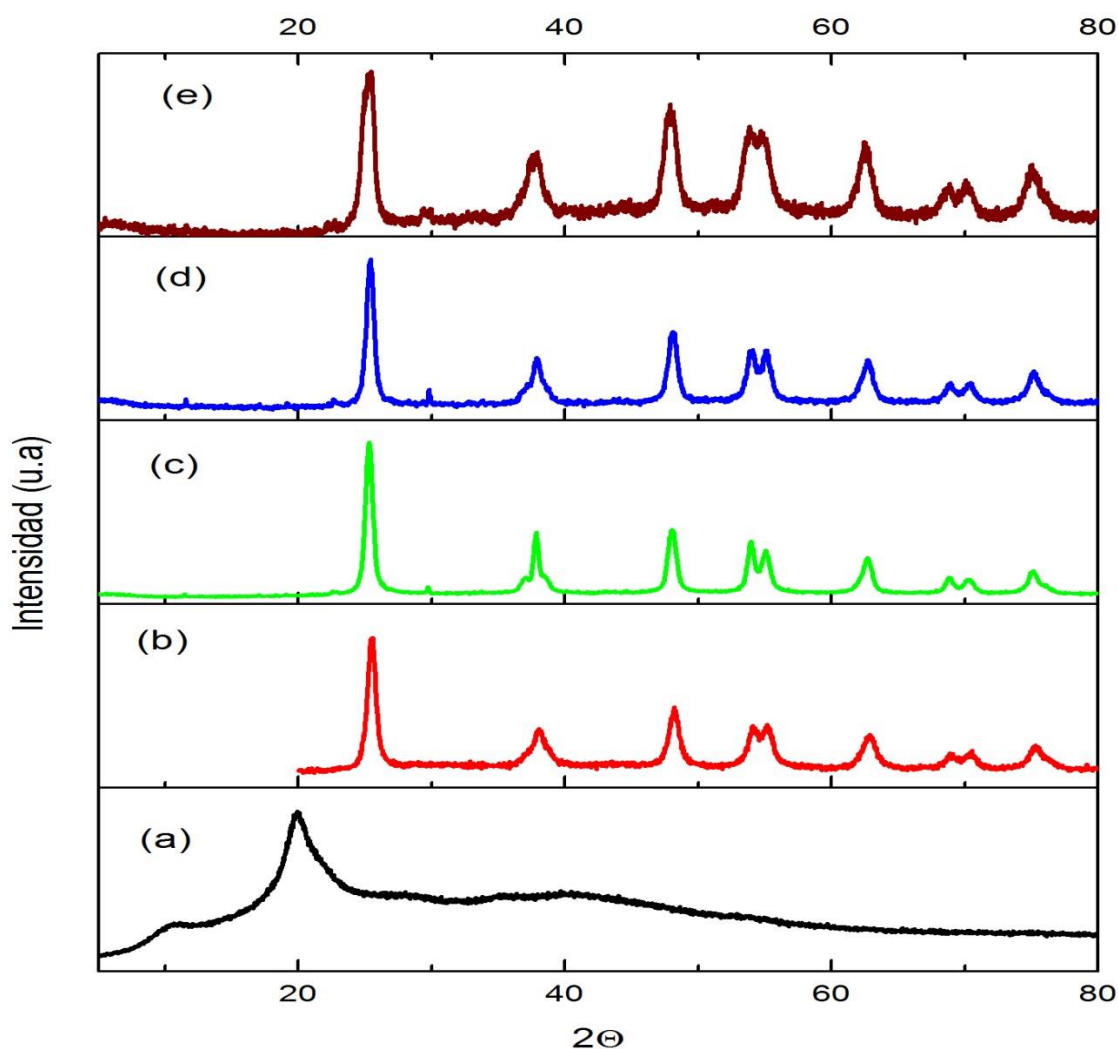


Figura 5.1: Espectros de DRX. (a) Quitosano, (b) TiO_2 , (c) QT-75, (d) QT-50 y (e) QT-25

El difractograma del quitosano puro muestra dos *peaks* característicos para 2θ de $10,62^\circ$ y $19,94^\circ$, sin embargo presenta pequeñas perturbaciones alrededor de los $28,23^\circ$; $35,97^\circ$ y $40,00^\circ$. Estos resultados, a pesar de desplazamientos de aproximadamente 1° , son coherentes por lo presentado en [89].

Para el caso de la muestra de TiO_2 puro, su patrón de DRX exhibe *peaks* en valores de 2θ de $25,51^\circ$; $38,18^\circ$; $48,12^\circ$; $53,89^\circ$; $55,17^\circ$; $62,87^\circ$; $68,97^\circ$; $70,56^\circ$ y $75,46^\circ$, que corresponden a los planos cristalinos (1 0 1), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente. Todos los *peaks* nombrados previamente, se encuentran asociados a la fase anatasa del TiO_2 de acuerdo a la tarjeta JCPDS N° 21-1272 (ver Anexo A.1) con leves desplazamientos de acuerdo a los datos presentados en esta.

Para la muestra QT-75, se observan *peaks* para valores de 2θ de $25,32^\circ$; $29,67^\circ$; $37,86^\circ$; $47,97^\circ$; $53,93^\circ$; $55,14^\circ$; $62,72^\circ$; $68,83^\circ$; $70,32^\circ$ y $75,08^\circ$. Con excepción del *peak* en $29,67^\circ$, todos los valores presentados se encuentran asociados a la fase anatasa del TiO_2 .

En el caso de la muestra QT-50, se observan *peaks* con valores de 2θ de $25,39^\circ$; $29,97^\circ$; $37,89^\circ$; $48,10^\circ$; $54,08^\circ$; $55,15^\circ$; $62,71^\circ$; $68,88^\circ$; $70,47^\circ$ y $75,20^\circ$, todos asociado a la fase anatasa, con excepción del *peak* en $29,97^\circ$, que podría corresponder a la presencia de quitosano en la muestra, debido a una desplazamiento de la perturbación de $28,23^\circ$ presente en el difractograma del quitosano puro.

El patrón de DRX para la muestra QT-25 presenta *peaks* en $25,25^\circ$; $29,56^\circ$; $37,71^\circ$; $47,98^\circ$; $53,92^\circ$; $54,81^\circ$; $62,55^\circ$; $68,88^\circ$; $70,12^\circ$ y $75,045^\circ$. Nuevamente se tiene que todos los *peaks* observados pueden ser asociados sin problemas al patrón correspondiente con la fase anatasa de la titania, mientras que el *peak* en $29,56^\circ$ podría corresponder a la presencia de quitosano en la estructura de este composito.

Además de observar la presencia de la fase anatasa y los cambios en el difractograma de asociados a la presencia de polímero en las distintas muestras, a partir de las curvas de la Figura 5.1, es posible calcular el tamaño cristalino promedio de las partículas de dichas muestras a través de la fórmula de Scherrer:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (7)$$

donde:

τ : Tamaño promedio de partícula. [nm]

K : Factor de forma: 0,94.

λ : Longitud de onda de los rayos X: $1,54056 \text{ [Å]}$.

β : Corresponde al ancho a la mitad de la altura del *peak* más alto. [rad]

θ : Ángulo donde ocurre el *peak* (Ángulo de Bragg). [$^\circ$]

Con esto, se llega a los resultados presentados en la Tabla 5.1 (ver Anexo A.2). En esta se aprecia que a mayor contenido de polímero, el tamaño cristalino disminuye de manera proporcional, mientras que el tamaño de la muestra TiO_2 se mantiene dentro del promedio de las muestras sintetizadas junto con quitosano, lo cual se encuentra dentro de lo esperable para estudios de esta naturaleza.

Tabla 5.1: Ángulo de Bragg, FWHM y tamaño cristalino de las muestras

Muestra	2θ ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	Tamaño cristalino (nm)
TiO ₂	25,51	0,75629	11,26
QT-75	25,32	0,6828	12,43
QT-50	25,39	0,69696	12,21
QT-25	25,25	0,93357	9,11

Este cambio en el tamaño cristalino permite suponer que la fotoactividad de los compositos QT-25 es mayor debido a que podría asociarse el menor tamaño con mayor área activa para la reacción de degradación de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, es posible que el tamaño cristalino de estas muestras se deba a la formación de estructuras semicristalinas, donde a medida que aumenta el contenido de quitosano, los cristales son cada vez menos definidos y es posible que se formen aglomeraciones con bajo tamaño cristalino, pero con baja área activa debido a que los cristales queden insertos dentro de las aglomeraciones semicristalinas [104].

5.1.2. Espectroscopía UV-visible

Los espectros de absorción para las distintas muestras fueron obtenidos y se encuentran graficados en la Figura 5.2. En esta se aprecia alta absorción en el rango UV para la muestra pura de TiO₂ con una forma aguda en el decrecimiento de la intensidad de absorción para longitudes de onda superiores a los 400 nm.

Para el caso de las otras muestras, se aprecia un claro aumento en la intensidad de absorción en el rango UV, siendo la más alta la correspondiente a la muestra que contiene un 50% de titania además de un claro desplazamiento hacia el rango visible de la luz con un ensanchamiento de las curvas volviéndose más suave en comparación con la curva de la muestra de TiO₂.

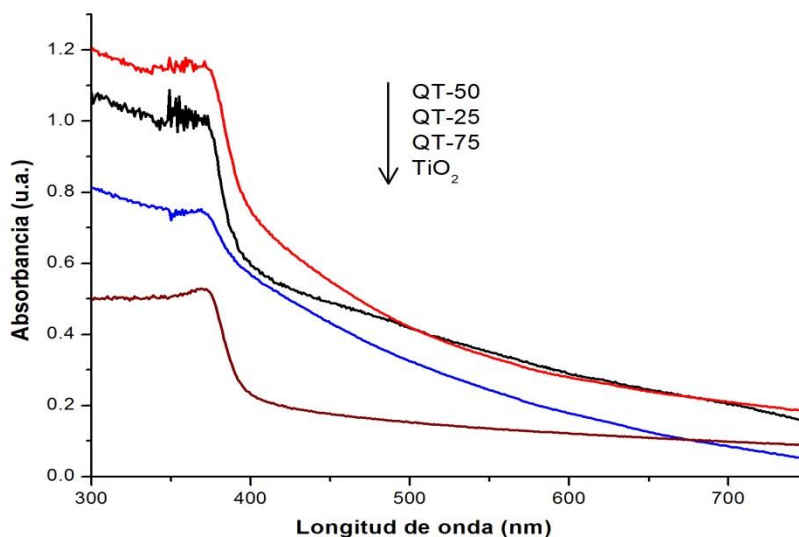


Figura 5.2: Espectros UV-visible de las muestras sintetizadas

Este mismo fenómeno ocurre en la muestra QT-75 donde la curva se vuelve prácticamente una recta, lo cual se puede relacionar con los resultados hallados en los difractogramas de las muestras, donde esta forma de la curva podría asociarse con la cristalinidad de las muestras. Sin embargo, la muestra con menor contenido de titanio, QT-25, parece mostrar un comportamiento similar a la curva del TiO₂ pero con una aproximación hacia longitudes de onda superiores a 400 nm y una mayor intensidad de absorción de energía para bajas longitudes de onda. Finalmente, se aprecia que con la adición de quitosano, aun en alto porcentaje, se genera un corrimiento hacia el rojo, mejorando la fotosensibilidad de la titanio y la posibilidad de absorber energía bajo irradiación visible.

A partir de las curvas presentadas en la Figura 5.2 se pueden obtener los *band gaps* de las distintas muestras utilizando *Tauc Plots*, donde se obtienen gráficos a partir de los valores de absorbancia y longitud de onda de la espectroscopía utilizando la siguiente fórmula [105] que relaciona la absorbancia de las muestras con la energía de los fotones incidentes:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A(h \cdot \nu - E_g)^n \quad (8)$$

donde:

α : absorbancia

h : constante de Planck. $6,58 \cdot 10^{-16}$ [eV]

ν : frecuencia de la onda incidente. [s⁻¹]. Se calcula de la forma $\nu = c/\lambda$; donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda obtenida desde el gráfico.

A : constante.

E_g : brecha energética entre las bandas de valencia y conducción. [eV]

n : parámetro asociado a la transición electrónica. De acuerdo a [105], el valor que mejor ajusta los resultados para semiconductores, es $n = 1/2$.

Utilizando el valor $n = 1/2$ y los datos de la espectroscopía UV-visible es posible trazar curvas de $(h \cdot \nu)$ v.s. $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$. De esta forma se obtiene una curva con una sección con comportamiento lineal y otra con forma no lineal. A partir de una interpolación sobre la zona lineal es posible obtener el *band gap* de la muestra, que será el punto de intersección de la extrapolación lineal cuando la absorbancia sea nula, es decir, cuando $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = 0$, como se puede apreciar en los ejemplos de la Figura 5.3.

Los *Tauc Plots* fueron obtenidos para las cuatro muestras de nanocompuestos sintetizados (ver Anexo A.3) y con esto fue posible extrapolar los valores de las brechas energéticas de cada una de estas, los que se encuentran en la Tabla 5.2.

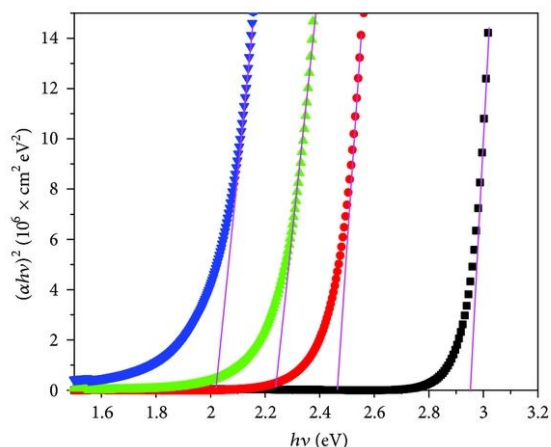


Figura 5.3: Ejemplo de uso de Tauc plots para obtención del *band gap*. [105]

Tabla 5.2: Band gaps de las muestras sintetizadas

Muestra	<i>Band gap</i>
TiO₂	3,20
QT-75	3,00
QT-50	3,05
QT-25	3,13

El cambio producido en el *band gap* luego de la adición de Quitosano evidencia que dicho polímero es capaz de mejorar la fotoactividad de la titania original, lo que lleva a suponer que el uso de los compositos presenten mejor desempeño fotocatalítico para la remoción del tinte bajo la radiación visible, además de la UV.

Por otro lado, se aprecia claramente que para todos los nanocompositos con adición de quitosano se reduce el *band gap* en comparación con la titania pura, sin embargo, a mayor cantidad de polímero añadido, el descenso en la brecha energética es menor, a partir de lo cual se podría suponer que el composito que tendría un mejor desempeño fotocatalítico bajo el rango visible de la luz corresponde a la muestra QT-75 que contiene solo un 25% de quitosano.

5.1.3. Espectroscopía IR (FTIR)

La incorporación de Quitosano en la matriz de TiO₂ fue establecida mediante el análisis del espectro de emisión infrarroja para las distintas muestras sintetizadas de manera de evidenciar los cambios generados en los compositos en comparación con los compuestos puros. En la Figura 5.4 se encuentran los espectros generados tanto para las muestras puras de quitosano y TiO₂; además de las muestras con ambos compuestos: QT-75, QT-50 y QT-25.

En lo correspondiente al espectro de quitosano puro, alrededor de 3.450 cm⁻¹ se encuentra la banda de vibración de los enlaces O-H, por lo que se puede considerar la

presencia del grupo hidroxilo en los compuestos, además de verificar que a medida que aumenta el contenido de quitosano de la muestra, dicha banda de vibración se vuelve cada vez más estrecha. Otro grupo funcional que se encuentra asociado a esta banda de vibración es la del grupo -NH, que sigue la tendencia antes mencionada en los distintos espectros de los compositos [103,106].

Las bandas de vibración entre los 2.800 y 2.900 cm^{-1} se encuentran asociadas nuevamente a los grupos hidroxilo, sin embargo, la presencia de dicha banda de vibración en los compuestos, es una evidencia de la interacción $\text{TiO}_2\text{-OH}$, la cual es claramente apreciable en el caso del espectro de la muestra QT-25 [103]. Sin embargo, dicho *peak* no es apreciable para los compositos con menor contenido de quitosano, por lo que su presencia se debería a la banda de los enlaces C-H [100].

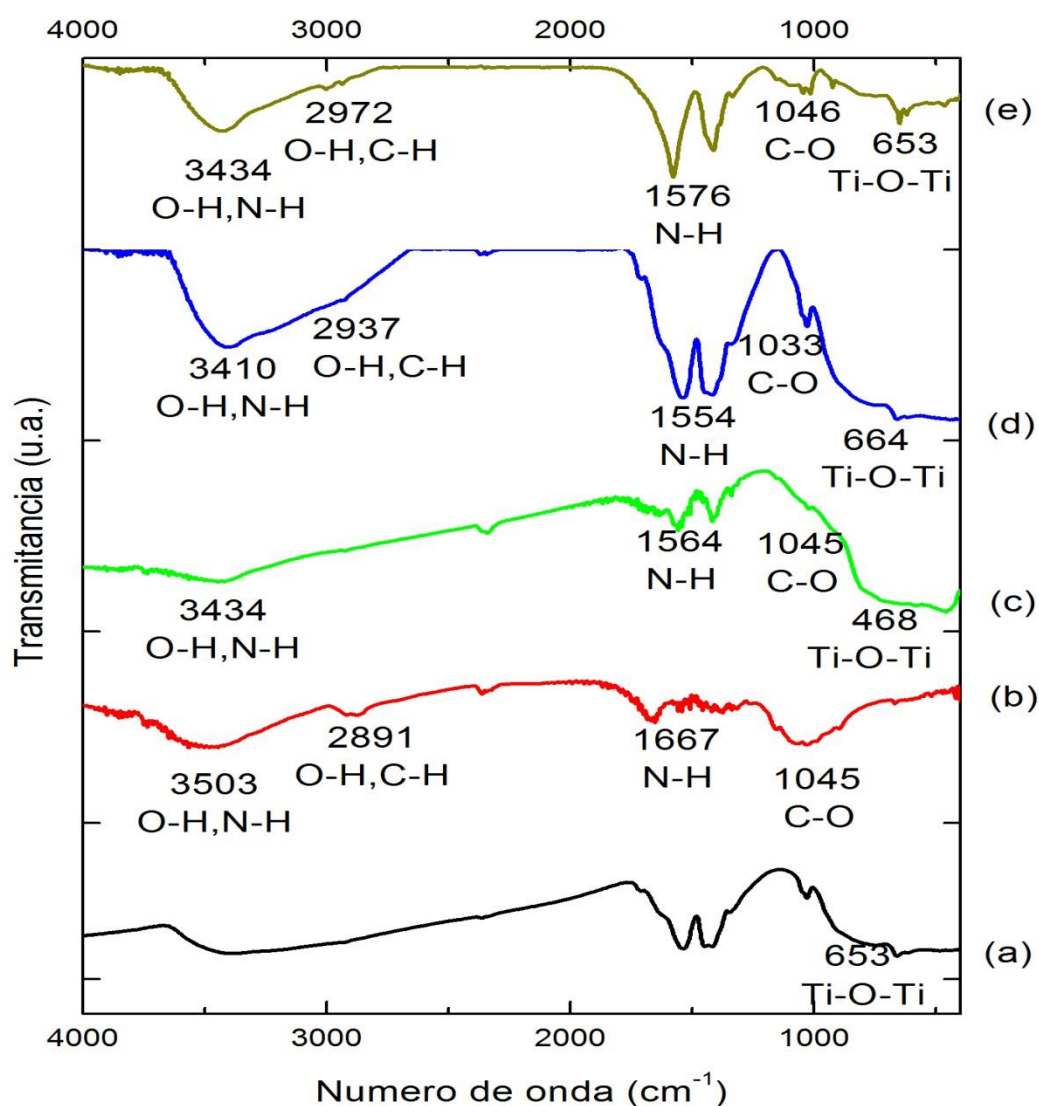


Figura 5.4: Espectros IR de las muestras sintetizadas. (a) TiO_2 , (b) Quitosano, (c) QT-75, (d) QT-50 y (e) QT-25

Las bandas de emisión encontradas alrededor de 1.667 y 1.554 cm^{-1} corresponden a los grupos funcionales amina primaria y amina secundaria, respectivamente, para el caso del quitosano puro. En cuanto a las muestras sintetizadas, se evidencia solamente la presencia de la banda correspondiente a las aminas secundarias.

La fuerte emisión apreciada en la banda alrededor de los 1.045 cm^{-1} para el caso del espectro del quitosano puro corresponde a la banda de vibración de los enlaces C-O, la cual se ve trasladada a las muestras aunque con menores intensidades a medida que aumenta el contenido de TiO_2 [103,106].

Finalmente, en el espectro de la muestra de titania pura, se encuentra una banda de vibración alrededor de los 653 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Ti-O-Ti. Dicha banda, luego de la adición de quitosano se vuelve levemente más ancha, sin embargo no es una tendencia apreciable. En el caso de la muestra QT-75 ocurre un desplazamiento de esta banda hasta los 465 cm^{-1} , el cual también puede ser atribuido a los enlaces Ti-O-Ti y probablemente este desplazamiento se deba a ligeras diferencias en la preparación de la muestra para el análisis y, en menor medida, a las posibles diferencias existentes entre los distintos *batches* de síntesis de TiO_2 [103,106].

La aparente presencia de los distintos grupos funcionales antes mencionados, en conjunto con la presencia de los enlaces Ti-O-Ti, además de la interacción TiO_2 -OH posiblemente asociada a las bandas de vibración entre 2.800 y 2.900 cm^{-1} permite afirmar que los composites sintetizados corresponden a una mezcla en distinta medida de quitosano y TiO_2 . De esta forma es posible sostener que la síntesis de dichos compuestos permitirá mejorar la descomposición de contaminantes orgánicos a través del proceso combinado de adsorción y foto-degradación bajo radiación visible debido al efecto sinérgico que genera la presencia de los grupos funcionales del quitosano en conjunto con el TiO_2 , además del corrimiento al rojo generado como fue mencionado en la sección 5.1.2.

5.1.4. Fotoluminiscencia (FL)

De manera de estudiar las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas, se realizó espectroscopía de fotoluminiscencia con distintas longitudes de onda de excitación: 330, 360 y 390 nm; de forma de cubrir las longitudes de onda asociadas a la transición entre el rango de luz ultravioleta y el rango visible.

En primer lugar se debe realizar la distinción entre los distintos fenómenos asociados a los espectros de fotoluminiscencia, donde los electrones ubicados en la banda de conducción (BC) de un material, son excitados hacia la banda de valencia (BV) dejando huecos de carga positiva en la BC, como puede ser observado en la Figura 5.5. Dentro de estos se destacan los procesos PL banda-banda (II), en el cual el electrón se traslada desde el fondo de la banda de conducción hasta el tope de la banda de valencia mientras que libera energía en forma de radiación. En este tipo de proceso generalmente se iguala la energía del fotón con la energía asociada al *band gap* [107].

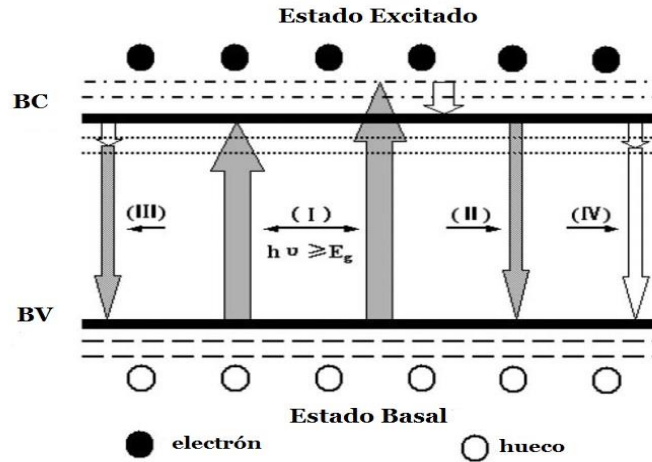


Figura 5.5: Esquema de los procesos asociados a la Espectroscopía PL [107]

El otro proceso relevante a estudiar en cuanto a la espectroscopía PL son los procesos PL excitónicos (III) ocurre una transición no-radiativa desde la BC hacia sub-bandas, para luego pasar a una transición radiativa desde las sub-bandas hacia la parte superior de la banda de valencia. En este tipo de proceso, la energía del fotón es menor a la energía del *band gap* [107].

En la Figura 5.6, se encuentran los espectros PL de los composites para las tres longitudes de onda de excitación utilizadas. Para la longitud de onda de 330 nm, se encuentra un *peak* alrededor de los 432 nm, el cual se encuentra asociado a un proceso banda-banda resultado de la transición en el *band gap* de las muestras. Mientras que existe otro *peak* relevante alrededor de los 488 nm, el que se encuentra asociado a un proceso excitónico [101]. Además, cabe destacar que todos los espectros tienen formas similares, por lo que es posible afirmar que bajo esta longitud de onda de excitación, las propiedades ópticas de los compuestos son equivalentes.

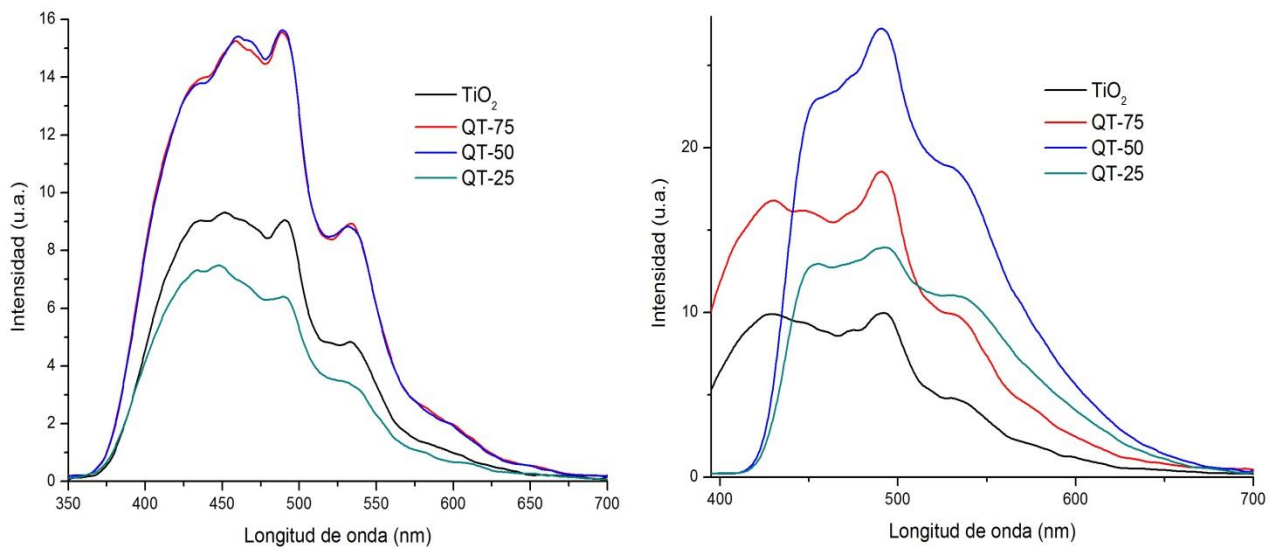


Figura 5.6: Espectros PL de las muestras sintetizadas. Izquierda: $\lambda_{exc}=330$ nm, Derecha: $\lambda_{exc}=360$ nm

Al utilizar la longitud de onda de 360 nm se aprecia un cambio notable en los espectros de las muestras: para las muestras de titania pura y QT-75, se mantiene el *peak* alrededor de los 430 nm, mientras que en las muestras restantes, dicho *peak* sufre un traslado hacia los 450 nm. El *peak* excitónico presente alrededor de los 490 nm se mantiene constante.

En lo que respecta al espectro hallado a partir de la excitación a 390 nm que se encuentra en la Figura 5.7, se observa que definitivamente el *peak* banda-banda ha desaparecido para todos las muestras exceptuando a la titania pura, mientras que para todos prevalece el *peak* excitónico alrededor de los 490 nm.

Los autores, en general, asocian los procesos banda-banda con los procesos de recombinación del par electrón-hueco, es decir, mientras más baja sea la intensidad de emisión de un espectro banda-banda, menor será la recombinación de los portadores de carga, con lo cual se puede aprovechar dicho aspecto para su aplicación en fotocatalisis. En síntesis: menor *peak* banda-banda, menor recombinación del par electrón-hueco y mayor actividad fotocatalítica [101,107].

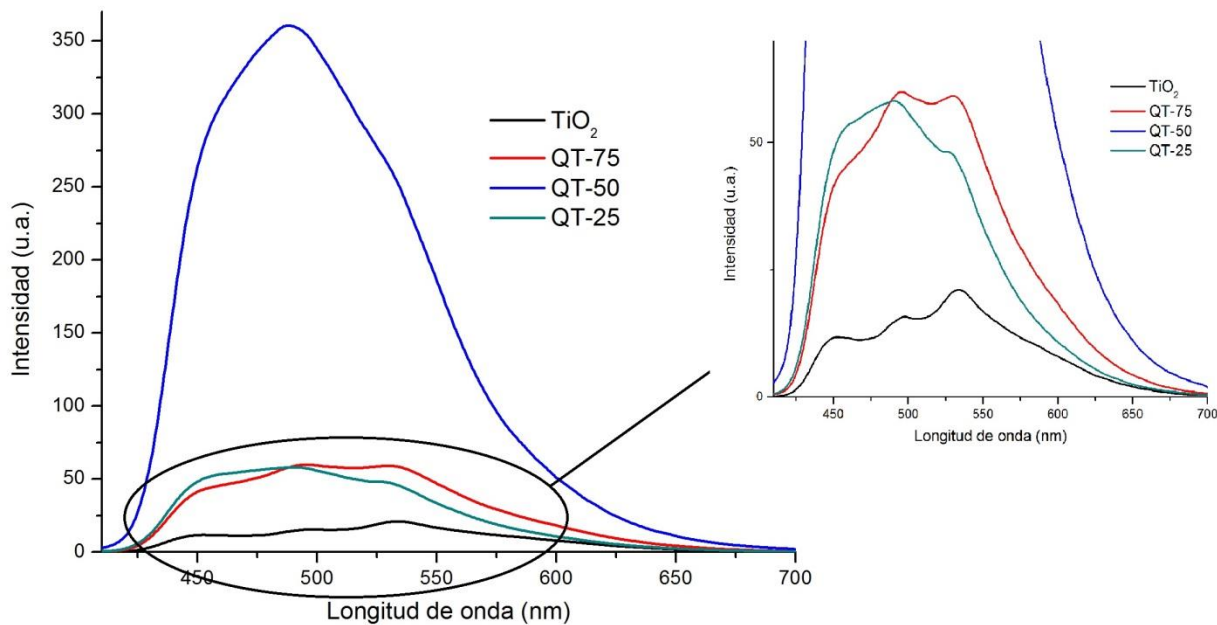


Figura 5.7: Espectro PL de las muestras sintetizadas. $\lambda_{exc} = 390$ nm

En cuanto a los procesos excitónicos, estos se encuentran asociados principalmente a los defectos de las estructuras de los nano-materiales, además de las vacancias de oxígeno, las que durante los procesos de excitación electrónica actúan enlazando electrones foto-inducidos de manera que se alarga la vida media de los portadores de carga. Es decir, mientras mayor sea el contenido de vacancias de oxígeno y de defectos en el nano-material, mayor será la señal de PL y, en consecuencia, mayor será la actividad fotocatalítica del material.

Finalmente, Liqiang et al. [107] asocian todo lo antes destacado a que, mientras más fuerte sea la señal de fotoluminiscencia, posiblemente la actividad fotocatalítica será

mayor. Sin embargo, no es posible definir un criterio para todos los materiales, por lo cual, estos deben ser analizados de acuerdo a las características de cada semiconductor.

A partir de los gráficos analizados y lo descrito previamente, es posible considerar un claro aumento de la actividad fotocatalítica especialmente en el rango de la luz visible ($\lambda_{exc}=390$ nm), donde, en vista de la desaparición del *peak* banda-banda, se analiza simplemente el *peak* alrededor de los 490 nm que se encuentra asociado a la presencia de vacancias de oxígeno y defectos en los materiales. Por otro lado, la forma de los *peaks* no se mantiene constante, por lo que, a medida que estos se vuelven más anchos, es posible que la vida media de los pares hueco-electrón sea más extensa, mejorando el desempeño fotocatalítico de las muestras [93].

Por lo tanto, es posible que el desempeño de los compositos QT-75 y QT-50 sea el más destacable dentro del rango visible, mientras que en lo concerniente al rango UV, no es posible afirmar claramente, debido a la presencia del *peak* banda-banda en los espectros antes vistos.

5.1.5. Superficie BET

El área superficial de las muestras fue obtenida utilizando el método BET, obteniéndose las isotermas para cada uno de los compositos sintetizados y posteriormente los valores presentados en la Tabla 5.3, donde se aprecia la notable diferencia entre los compuestos puros y los compositos sintetizados.

Tabla 5.3: Área superficial de las muestras

Muestra	Superficie BET (m²/g)
TiO₂*	72,26
QS	24,10
QT-75	0,78
QT-50	3,57
QT-25	4,00

*Corresponde a un promedio de los distintos *batches* de síntesis.

Si bien los valores presentados no son del orden de los cientos de metros por gramo, sí son comparables a estudios previos [99] donde se alcanzan áreas mínimas de 0,654 m²/g y áreas máximas de 1,34 m²/g para los compositos sintetizados a partir de quitosano y TiO₂. Un alto valor de área superficial lleva a suponer mayor cantidad de sitios activos en los compositos lo que en consecuencia llevaría a un mayor grado de descomposición de un contaminante.

Lo más destacable de los resultados es el gran cambio en cuanto a la superficie luego de la mezcla del quitosano y la titania, donde presumiblemente el fenómeno acontecido fue la entrada del quitosano en las porosidades de la superficie de las partículas de titania resultando en la disminución de la superficie de los compositos, resultado que se condeciría con los presentados en cuanto al tamaño cristalino de las muestras. Sin embargo, el descenso en el área superficial no es directamente proporcional con la adición de quitosano, sino que es inversa, es decir, el composito con mayor contenido de

quitosano, tiene la mayor área superficial, lo que lleva a pensar en otras posibilidades como problemas experimentales, donde la principal chance sería que existieran restos de agua dentro de los poros de los compositos, lo que llevaría a obtener resultados no correspondientes con la realidad.

Como ya fue mencionado con anterioridad, las caracterizaciones fueron llevadas a cabo de manera de comprender las propiedades de los compositos y, en definitiva, entender el proceso de fotodegradación del anaranjado de metilo. El bajo valor de las áreas obtenidas permite asumir que el proceso de adsorción del tinte no será determinante en los resultados de degradación y, de esta manera, es posible enfocarse en otras posibles explicaciones luego de la obtención de los resultados de actividad fotocatalítica.

5.2. Estudio Fotocatalítico

Con el fin de establecer el desempeño fotocatalítico de las muestras, se obtuvieron los perfiles de decrecimiento del *peak* de absorbancia para el anaranjado de metilo (465 nm) a lo largo de la reacción. La disminución del *peak* de absorbancia observable a los 465 nm, indica un descenso paulatino en la concentración del anaranjado de metilo en la solución. Esta relación se establece debido a que existe una relación proporcional entre absorbancia y concentración establecida por la Ley de Beer-Lambert [108].

A partir de los perfiles de absorbancia se obtuvo la eficiencia fotocatalítica de los distintos compuestos a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (9)$$

donde:

η : Eficiencia fotocatalítica.

C_0 : Absorbancia inicial de la solución de anaranjado de metilo.

C_f : Absorbancia final de la solución de anaranjado de metilo.

De esta forma fue posible comparar el desempeño en cuanto a la degradación del anaranjado de metilo de cada muestra, analizando paralelamente la capacidad de adsorción que cada una de estas presenta tanto para el rango UV como para el rango de luz visible.

5.2.1. Fotocatálisis UV

Luego de realizados los ensayos de fotocatalisis para los composites bajo luz ultravioleta fueron obtenidos los perfiles de absorbancia de las alícuotas de anaranjado de metilo. En la Figura 5.8 se encuentra el espectro de absorbancia del AM luego de la acción del nanocomposito QT-75 que contiene 75% de TiO_2 donde se aprecia la presencia del *peak* alrededor de los 465 nm (ver Anexo A.4), el cual fue usado para el seguimiento de la degradación de este tinte.

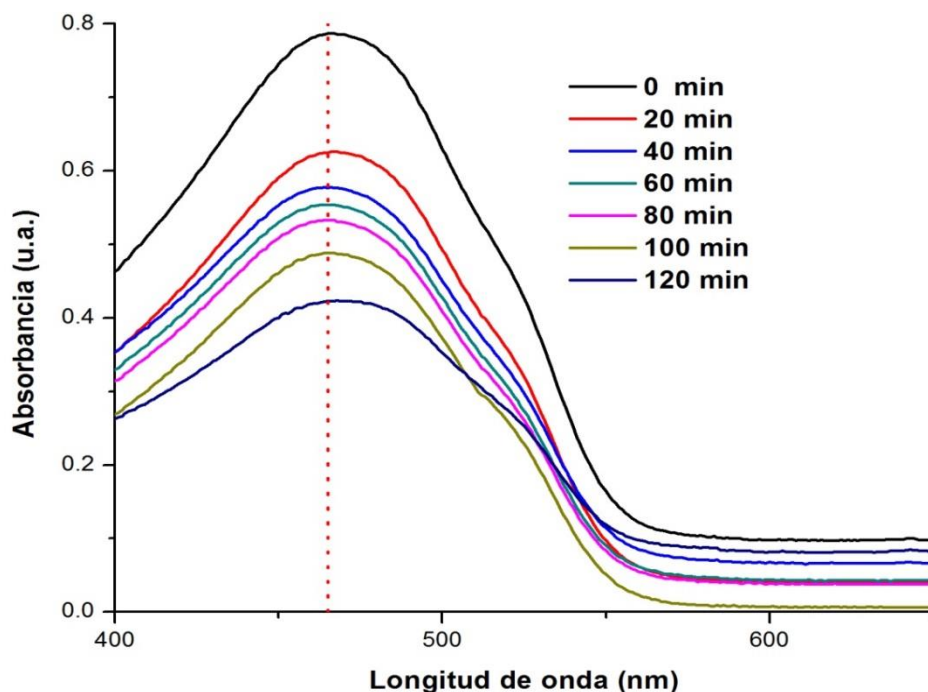


Figura 5.8: Espectro de absorbancia del anaranjado de metilo luego de la reacción con QT-75.

Los valores de la absorbancia del anaranjado de metilo en el *peak* de 465 nm para cada una de las pruebas realizadas se encuentran tabulados en la Tabla 5.4. El primer aspecto a notar sobre estos valores, es el valor inicial de absorbancia para cada uno de los ensayos, ya que se aprecia un claro descenso de este, desde 1,162 para la muestra de titania pura, hasta 0,774 para la muestra QT-25, lo cual se explica debido a la capacidad del quitosano para adsorber las moléculas del tinte, mientras que para las muestras con menor contenido de polímero se tiene una capacidad de adsorción reducida debido al menor contenido de polímero.

Otro de los aspectos a observar acerca de lo anterior, es el leve cambio que se genera en los *peaks* de absorbancia de la solución, ya que a medida que desciende la absorbancia, las curvas se vuelven cada vez más planas y se genera una aparente desaparición del *peak* en los 465 nm posiblemente debido a cambios ocurridos en la estructura molecular del anaranjado de metilo debido a la presencia de los compuestos degradados luego de la acción de los composites [89].

Tabla 5.4: Valores de absorbancia para el AM

Tiempo (min)	Absorbancia ($\lambda = 465 \text{ nm}$)			
	TiO ₂	QT-75	QT-50	QT-25
0	1,162	0,787	0,847	0,773
20	0,870	0,625	0,642	0,734
40	0,761	0,577	0,540	0,710
60	0,658	0,554	0,535	0,676
80	0,577	0,533	0,489	0,561
100	0,567	0,488	0,465	0,535
120	0,413	0,423	0,443	0,435

A pesar de la diferencia inicial de absorbancia, los valores finales de esta son similares para las cuatro muestras encontrándose todas alrededor de un valor de 0,400, con lo cual es posible establecer que es la titania pura la que presenta un mejor desempeño fotocatalítico bajo la luz UV, alcanzando una eficiencia total de 64,77%, mientras que las muestras QT-75, QT-50 y QT-25 degradaron el anaranjado de metilo en un 46,3%, 47,7% y 43,98%, respectivamente, lo que se encuentra presentado en la Figura 5.9, donde es posible comparar de mejor manera el desempeño de cada muestra en términos de su eficiencia fotocatalítica. Con los datos de la Tabla 5.4 es posible, además, establecer que el descenso en la absorbancia de la solución de anaranjado de metilo es debido a la acción fotocatalítica en conjunto con las modificaciones que generó el quitosano en la estructura de los compositos.

Como fue señalado en la sección 4.3, para realizar el estudio cinético de la degradación del anaranjado de metilo, se utilizó el modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood. En la Figura 5.10 se encuentra el ajuste lineal entre el tiempo y $\ln(C_0/C)$ donde se puede extraer que tan bien se ajusta el modelo a la experiencia realizada bajo luz ultravioleta.

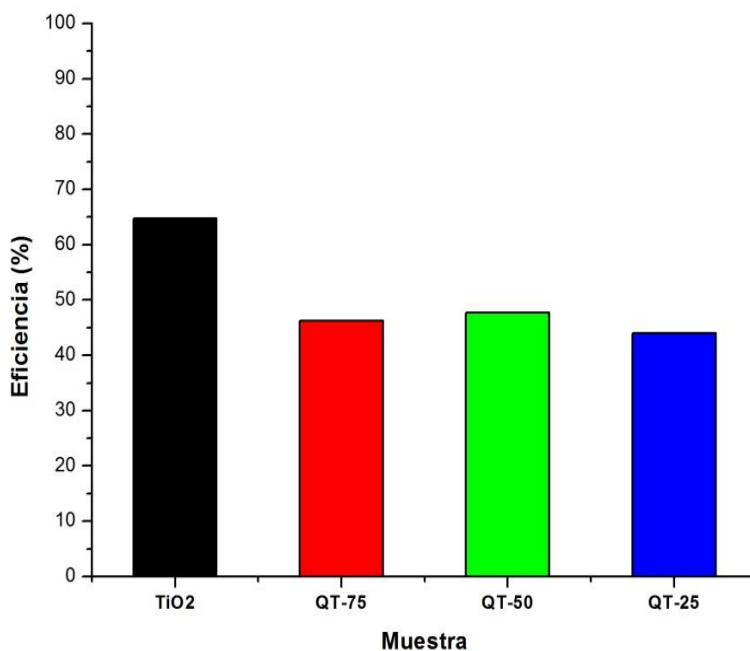


Figura 5.9: Eficiencia fotocatalítica UV para cada muestra sintetizada.

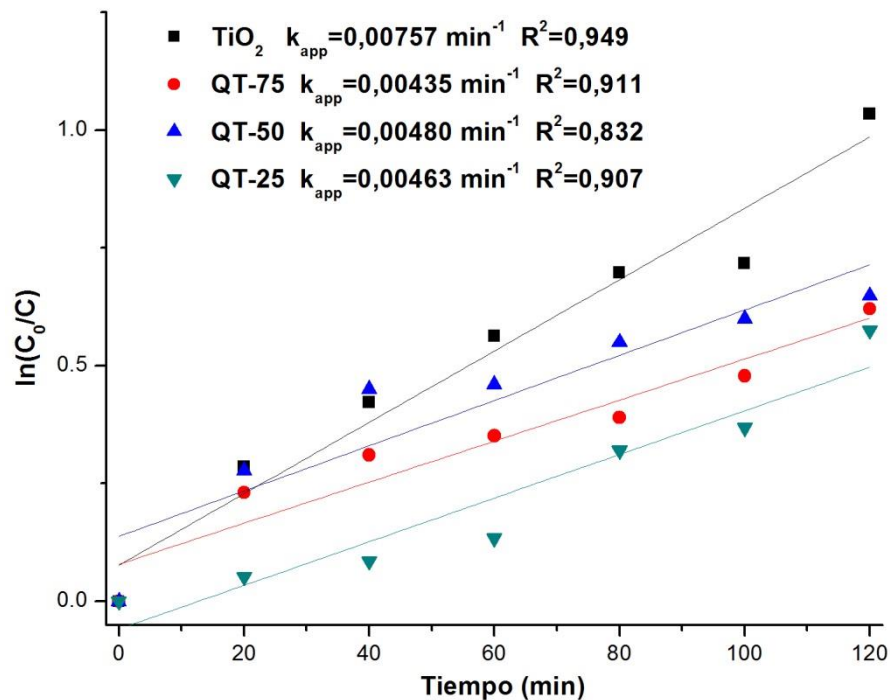


Figura 5.10: Ajuste lineal para cinética de primer orden. Fotocatalisis UV

En el ajuste presentado en la Figura 5.10 se aprecia que de todos los ensayos, el único que muestra un coeficiente de correlación menor a 0,9 corresponde a la muestra con 50% de TiO₂, mientras que todos los demás se ajustan de manera satisfactoria al modelo. Sin embargo, los valores de los coeficientes para las muestras con contenido de quitosano son bajos en comparación al de la muestra de TiO₂ puro lo que se debería principalmente al efecto que genera la mayor adsorción por parte de estos fotocatalizadores con lo cual puede que se generen ciertas desviaciones del modelo. Otro aspecto que podría afectar el ajuste es la potencia de la lámpara que podría llevar a cambios en la temperatura de la solución durante el ensayo y a que parte de la decoloración presente en las mediciones de absorbancia se deba a procesos de fotólisis y no de fotocatalisis.

Las constantes de primer orden para las muestras mantienen el mismo orden de magnitud de 10^{-3} minutos, lo cual es coherente de acuerdo al trabajo de investigadores que realizaron ensayos similares [89, 109], considerando además la concentración utilizada de AM. Estos valores muestran que bajo el efecto de la luz ultravioleta, el TiO₂ degrada el contaminante un 60% más rápido que los composites con adición de quitosano, sin embargo, el análisis de estas constante no considera todos los procesos asociados a la degradación del anaranjado de metilo como los fenómenos de transferencia de masa asociados o la sinergia generada por el funcionamiento conjunto del TiO₂ y el quitosano. Por otro lado, las constantes cinéticas de las muestras QT-75, QT-50 y QT-25 son similares, lo que lleva a afirmar que ante la radiación de luz UV todos pueden tener desempeños comparables y ninguno muestra un desempeño sobresaliente por sobre los demás composites sintetizados.

No obstante lo anteriormente señalado sobre el análisis cinético del proceso de fotocatalisis UV, si se analizan con mayor detenimiento las curvas obtenidas en el ajuste

de primer orden, se encuentra que existen cambios en la pendiente de estas a medida que avanza la reacción alcanzando una especie de saturación luego de una fase de degradación acelerada. En términos simples, se considera que luego de pasado cierto margen temporal, los procesos de reacción se vuelven secundarios y otros aspectos afectan la reacción. De manera de cuantificar los cambios en la velocidad de reacción, se efectuó el mismo análisis planteado para el total de dos horas, dividido en dos secciones de acuerdo a cómo variaba la curva de cada uno de los compositos.

En la Figura 5.11 se encuentran los ajustes lineales para los datos de cada composito divididos en dos secciones donde se encuentran claros cambios en las constantes de reacción para cada uno de ellos. En particular, se tiene que para el caso del TiO_2 puro y la muestra QT-25 la velocidad inicial es menor a la final de acuerdo a los valores de constantes obtenidos. Una posible explicación para esta situación es la baja adsorción del TiO_2 en comparación con las muestras con adición de quitosano, lo que lleva a que en un comienzo el proceso de adsorción del tinte sea más lento que la reacción, mientras que para la muestra de QT-25 existe la posibilidad de que al tener bajo contenido de titanía, el proceso de degradación se viera interferido por la alta cantidad de polímero y, una vez alcanzada la saturación, comenzara la fotodegradación como tal.

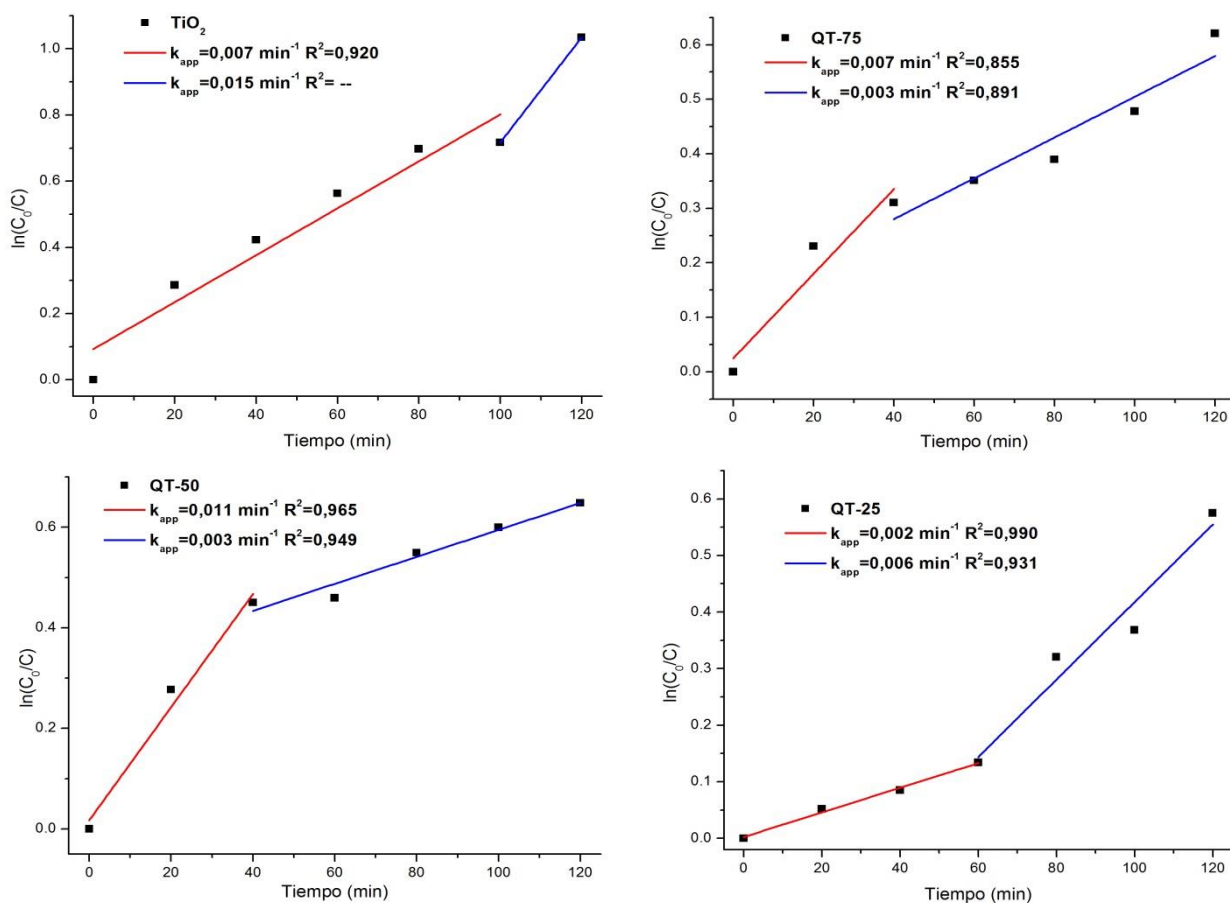


Figura 5.11: Ajustes lineales segmentados para cinética de primer orden. Fotocatálisis UV.

Si se observan las curvas para las muestras QT-75 y QT-50 se observan cambios notables en la velocidad de reacción, posiblemente asociado a un proceso de saturación de los compositos luego de un proceso rápido de degradación debido a haber alcanzado un equilibrio de adsorción adecuado previo a la irradiación con luz UV.

En la Tabla 5.5 se encuentran todos los valores calculados para las constantes de primer orden asociadas a la degradación de AM por fotocátalisis UV por parte de los nanocompositos sintetizados, de forma de poder comparar directamente la calidad de los ajustes además de los valores obtenidos para el ajuste completo y el ajuste segmentado. En general se aprecia que, si bien todos los valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, sin embargo, para el caso del QT-75 y el QT-50 las constantes iniciales de reacción son mayores que las constantes halladas para el caso planteado inicialmente donde se ajustó el sistema utilizando una recta.

Tabla 5.5: Constantes de primer orden para Fotocátalisis UV y los correspondientes coeficientes de correlación de los ajustes lineales

Muestra	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} ($t \leq 40 \text{ min}$) (min^{-1})	R^2	k_{app} ($t \geq 40 \text{ min}$) (min^{-1})	R^2
TiO₂	0,00757	0,949	0,007*	0,920	0,015*	--
QT-75	0,00435	0,911	0,007	0,855	0,003	0,891
QT-50	0,0048	0,832	0,011	0,965	0,003	0,949
QT-25	0,00463	0,907	0,002**	0,990	0,006**	0,931

*El punto de cambio se encuentra en los 100 minutos. ** El punto de cambio se encuentra alrededor de los 60 minutos.

5.2.2. Fotocátalisis Visible

Los ensayos de fotocátalisis bajo el simulador solar (luz visible) siguieron el mismo protocolo de los ensayos en luz UV, sin embargo, se incluye en este caso, el quitosano a modo de comparación con los otros compositos, descartando de esta manera, posibles procesos de fotólisis causados por la radiación visible. Para este análisis se considera el espectro de absorbancia del anaranjado de metilo con el fin de estimar la degradación del tinte en la solución expuesta a la luz y a la acción de los compositos. En la Figura 5.12 se encuentran los espectros de absorbancia de AM obtenidos a partir de dos de las muestras utilizadas para su degradación, donde se aprecia la clara diferencia que existe en este caso entre el TiO₂ y un composito que contiene quitosano, en este caso, el QT-75.

De acuerdo a los valores de absorbancia de la Tabla 5.6, se aprecia la misma tendencia que encontrada en las pruebas con luz UV en cuanto se presenta un claro descenso en el valor inicial de absorbancia a medida que aumenta el contenido de quitosano de la muestra, donde la absorbancia inicial de la solución luego de la acción de la titania es de 1,04; mientras que para la muestra con mayor porcentaje de polímero (QT-25), se tiene una absorbancia de 0,424 antes de la exposición a la luz, lo que demuestra una vez más el efecto asociado a la adsorción del contaminante que aporta la adición de quitosano.

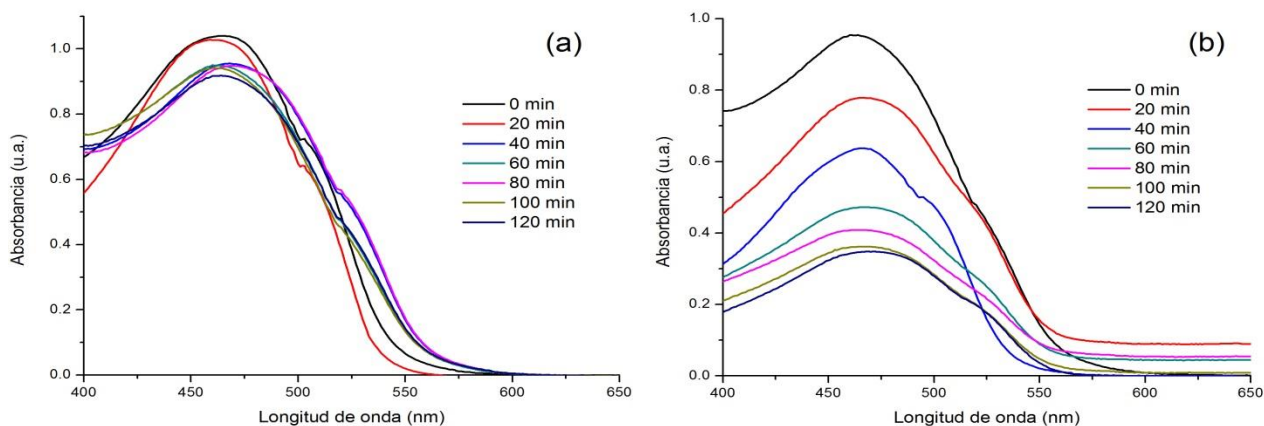


Figura 5.12: Espectros de Absorbancia del AM luego de la reacción con: (a) TiO_2 ; (b) QT-75.

Tabla 5.6: Valores de absorbancia para el AM

Tiempo (min)	Absorbancia ($\lambda = 465 \text{ nm}$)				
	QS	TiO_2	QT-75	QT-50	QT-25
0	1,398	1,040	0,953	0,782	0,424
20	1,397	1,024	0,779	0,674	0,363
40	1,395	0,953	0,638	0,615	0,293
60	1,393	0,948	0,473	0,578	0,274
80	1,373	0,945	0,409	0,473	0,268
100	1,374	0,939	0,362	0,428	0,266
120	1,386	0,917	0,347	0,406	0,245

Como ya fue mencionado, en este caso se añadió la prueba utilizando solo quitosano para descartar efectos externos y que toda la acción de degradación estuviera asociada a los cambios generados por el polímero en la estructura del TiO_2 . En la Tabla 5.6 se aprecia claramente que para el quitosano, el valor de absorbancia del AM es el más alto entre todos los compuestos probados. Del mismo modo, se tiene que el valor de absorbancia y, por ende, la concentración en el seno de la solución no varía en gran medida, teniendo incluso alzas a medida que terminaba la experiencia. Estos cambios en los valores de absorbancia se encuentran claramente asociados a procesos de adsorción y desorción del anaranjado de metilo, descartando de esta forma la degradación del tinte por parte de la irradiación, además de que el quitosano no posee actividad fotocatalítica y solo es capaz de actuar en conjunto con la titania para la degradación del contaminante.

A diferencia de lo que ocurrió para el caso donde se utilizó luz UV, bajo luz visible los valores finales de absorbancia del anaranjado de metilo fueron altamente dispares ya que, por un lado la absorbancia final para el caso del TiO_2 fue de 0,917, mientras que los valores para las muestras QT-75, QT-50 y QT-25 fueron 0,347, 0,406 y 0,245, respectivamente.

Luego de los 120 minutos de exposición, se aprecia claramente que la titania pura no es capaz de emular su eficiencia UV bajo luz visible, alcanzando un 11,78% de eficiencia

debido a que los ensayos se realizaron bajo un simulador solar que posee un porcentaje de luz visible dentro de su espectro de emisión. Para el caso del quitosano, se alcanza una eficiencia del 0,87% debido a la adsorción del colorante. En cuanto al resto de las muestras, se aprecia un claro aumento de la eficiencia respecto a la titania pura, alcanzando eficiencias de 63,58%, 48,08% y 42,08% para las muestras QT-75, QT-50 y QT-25, respectivamente.

Como se ve en la Figura 5.13, la adición de quitosano a la matriz de TiO_2 permite mejorar drásticamente el desempeño fotocatalítico en luz visible, mientras que es posible notar una clara tendencia a partir de la muestra QT-75: a mayor contenido de quitosano, es menor la eficiencia fotocatalítica, pero siempre por sobre la muestra pura de titania.

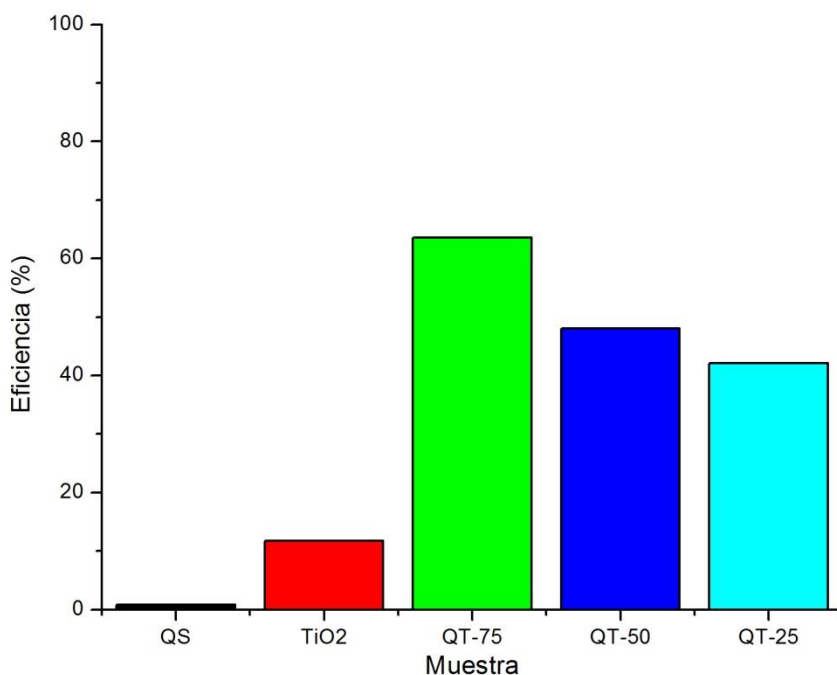


Figura 5.13: Eficiencia fotocatalítica Visible para cada muestra sintetizada

En la Figura 5.14 se muestra el ajuste lineal obtenido al considerar el modelo cinético de *pseudo* primer orden de Langmuir-Hinshelwood. De acuerdo con estos resultados, se observa que los ensayos que mejor se ajustan a dicho modelo son los correspondientes a las muestras QT-75 y QT-50, cuyos ajustes tienen coeficientes de correlación de 0,953 y 0,97, respectivamente. Estos coeficientes son mayores a los hallados luego de los ensayos realizados en luz UV y demuestran que el modelo es adecuado para describir la cinética de este tipo de ensayos.

Sin embargo, el ajuste realizado para las muestras de TiO_2 y QT-25 muestran coeficientes alrededor de 0,80. Para el caso de la titania, esto se debería a que como se puede ver en la Figura 5.12 (a), las curvas de absorbancia del anaranjado de metilo presentan un descenso errático con ciertos corrimientos, con lo que es probable que en este caso, debido a que el TiO_2 absorbe baja cantidad de la irradiación visible, los cambios observados se deban a procesos de adsorción y no solo a fotodegradación. De manera similar, para el caso de QT-25, es posible que el mayor contenido de quitosano haya

afectado el resultado debido a una mayor tasa de adsorción asociada a la presencia del polímero, lo cual ya fue considerado para el caso de la irradiación UV

Ahora, en cuanto a los valores de las constantes cinéticas obtenidas a partir del ajuste lineal, nuevamente se obtienen valores del orden de 10^{-3} minutos, los cuales son comparables con los valores obtenidos para luz UV para las muestras con 50% y 25% de contenido de quitosano. Se ve que para la titania pura el valor es cercano a un orden de magnitud menor debido a su bajo desempeño bajo el simulador solar, lo cual es coherente con lo que se espera de este tipo de pruebas.

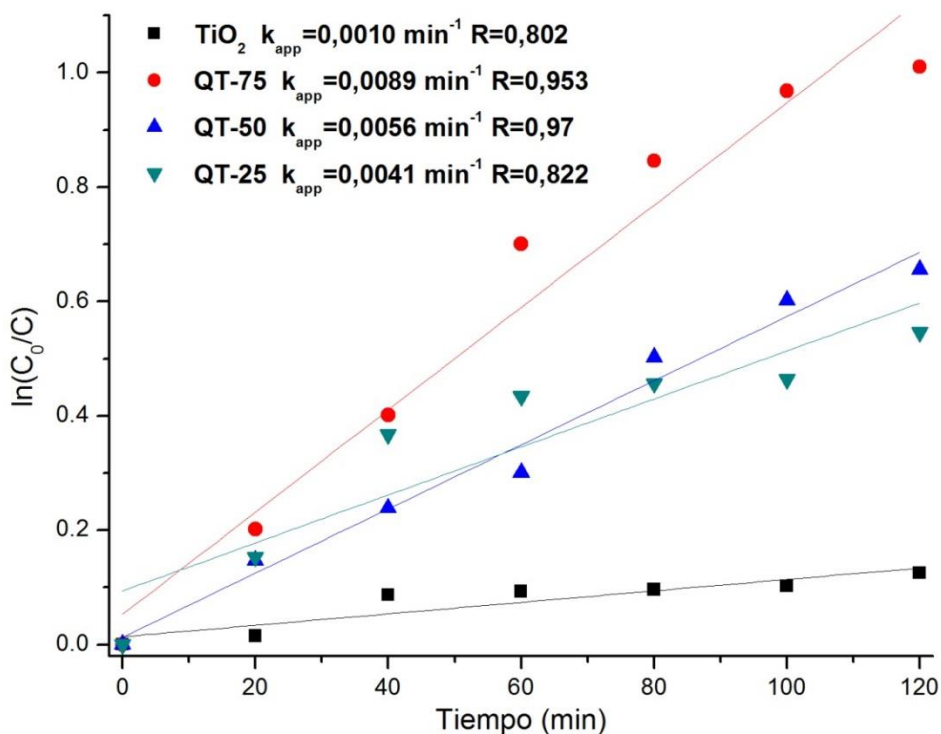


Figura 5.14: Ajuste lineal para cinética de primer orden. Fotocatálisis Visible

En definitiva, la muestra con 75% de titania muestra no solo la mejor eficiencia, si no que la mayor constante de primer orden, con un valor de $8,9 \cdot 10^{-3}$ minutos el cual es superior, además, al valor de la constante obtenida para el TiO_2 en luz UV. Con este valor, queda claro nuevamente la gran mejora realizada sobre la titania, al aumentar su eficiencia en casi un 540% (63,58% versus 11,78%) además del incremento en el valor de la constante cinética en un 890%, el cual representa un notable cambio considerando la alta concentración de contaminante dentro de las soluciones.

En adición a lo ya expuesto, es necesario considerar el análisis presentado para el caso de fotocatálisis UV, debido a los cambios apreciables en las curvas presentadas en la Figura 5.14. Debido a esto, es que se aplicaron ajustes en dos segmentos temporales distintos para las curvas calculadas para cada uno de los compositos, lo cual se encuentra plasmado en la Figura 5.15 donde se realizó un ajuste entre los 0 y 60

minutos, y un segundo ajuste lineal entre 60 y 120 minutos, con excepción del TiO_2 donde el punto de cambio se encontró alrededor de los 40 minutos.

A diferencia de lo ocurrido para el caso de la fotocatalisis UV, ahora se aprecia que todas las muestras presentan una velocidad inicial mayor, con excepción del caso del QT-50 el que presenta constantes cinéticas relativamente similares a lo largo de todo el proceso de fotodegradación lo cual es coherente de acuerdo al ajuste presentado en la Figura 5.14. Para el resto de las muestras existen notables variaciones entre las constantes iniciales y las presentes luego de transcurrido cierto lapso de tiempo, como es el caso de la constante del TiO_2 , la cual disminuye a una quinta parte de su valor inicial, probablemente debido a la baja actividad que presenta este compuesto bajo irradiación visible.

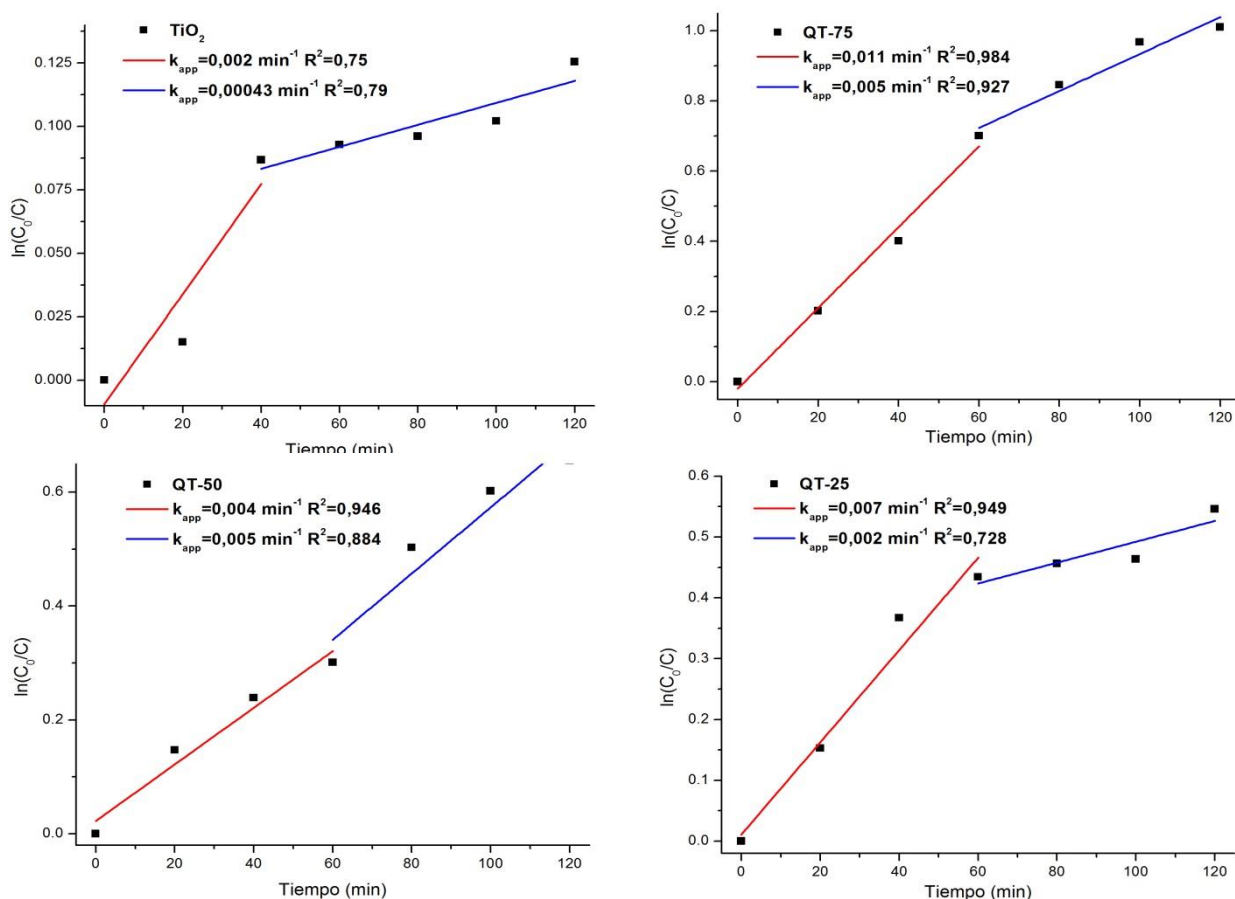


Figura 5.15: Ajustes lineales segmentados para cinética de primer orden. Fotocatalisis Visible.

Para el caso de los composites QT-75 y QT-50 se observa una clara diferencia en la velocidad inicial de degradación, sin embargo, la velocidad final es similar, lo que lleva a suponer que luego de alcanzado cierto punto de degradación, ocurre un fenómeno que afecta a ambos composites de la misma manera, posiblemente asociado a fenómenos de transferencia de masa desde la superficie del composite hacia los sitios fotoactivos

donde la titania modificada sería capaz de degradar el tinte, de acuerdo a aspectos ya explicados para la Fotocatálisis UV.

En la Tabla 5.7 se tienen resumidas las constantes obtenidas a partir de las Figuras 5.14 y 5.15 donde uno de los aspectos más notables es que las constantes obtenidas a partir del ajuste lineal para la totalidad del tiempo corresponden a valores intermedios de las constantes obtenidas desde el ajuste diferenciado, lo cual, desde un punto de vista poco analítico llevaría a pensar que sería suficiente con el análisis realizado en primera instancia, sin embargo, la diferenciación en los ajustes realizados permite entender de mejor manera los fenómenos que ocurren durante la degradación del AM y a corroborar que la velocidad inicial es superior a la alcanzada luego de una hora, demostrando dependencia directa de la concentración de tinte que permanece en la solución.

Tabla 5.7: Constantes de primer orden para fotocátalisis visible y los correspondientes coeficientes de correlación de los ajustes lineales

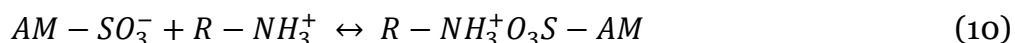
Muestra	k_{app} (min^{-1})	R^2	k_{app} ($t \leq 60 \text{ min}$) (min^{-1})	R^2	k_{app} ($t \geq 60 \text{ min}$) (min^{-1})	R^2
TiO₂	0,001	0,802	0,002*	0,750	0,00043*	0,79
QT-75	0,0089	0,953	0,011	0,984	0,005	0,927
QT-50	0,0056	0,970	0,004	0,946	0,005	0,884
QT-25	0,0041	0,822	0,007	0,949	0,002	0,728

*El punto de cambio se encuentra en los 40 minutos

5.2.3. Mecanismo

Luego del análisis cinético de la degradación del AM, es necesario además, entender cómo se produce la fotodegradación del colorante bajo la acción de los fotocatalizadores y la luz del simulador solar. De acuerdo a los estudios realizados por distintos equipos [91,108], el proceso de degradación de los colorantes consta de tres procesos que ocurren de manera simultánea: (1) adsorción del colorante sobre la superficie del fotocatalizador, (2) degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo y (3) transferencia de carga desde el colorante en la interface QS-TiO₂ hacia la banda de conducción del TiO₂.

En el primer proceso los aniones del anaranjado de metilo son atraídos electrostáticamente por los grupos amino presentes en el quitosano, los cuales han sido ionizados luego de que los compositos fueran disueltos, de acuerdo a la siguiente ecuación [110]:



De esta manera, los grupos aniónicos presentes en el colorante comienzan a saturar los sitios activos de la superficie del quitosano. Una vez comienzan a saturarse los sitios activos del quitosano y bajo la irradiación de luz comienza el proceso de fotodegradación

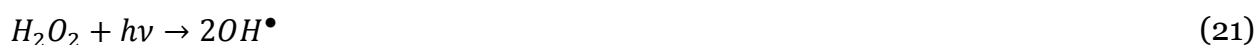
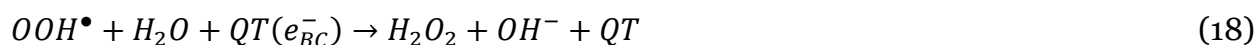
mediante la formación de los portadores de carga: electrones en la banda de conducción, y huecos en la banda de valencia, de acuerdo a la ecuación:



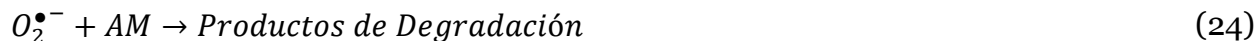
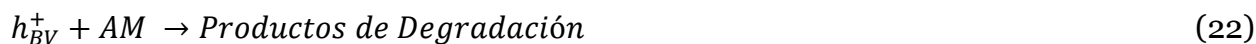
Los huecos generados en la banda de valencia del fotocatalizador pueden reaccionar con el agua (H_2O) o con los grupos hidroxilo ($-OH^-$) presentes (Quitosano, ionización del H_2O) para formar radicales OH^\bullet , que son fuertes oxidantes que atacan al AM [91, 103, 109].



Los electrones fotogenerados pueden o bien recombinarse con los huecos generados, o reaccionar con las moléculas de oxígeno atrapadas en la superficie del fotocatalizador para obtener iones superóxido, iones hidroxilo, que pueden reaccionar nuevamente con los huecos (Ecuación 13) o finalmente radicales hidropéroxilo que generarán subsecuentemente más radicales ($O_2^{\bullet-}, OH^\bullet$) capaces de oxidar las sustancias orgánicas [91, 109].



Luego de las distintas sucesiones de reacciones que ocurren de manera simultánea, son generadas grandes cantidades de radicales hidroxilo y superóxido que degradan el anaranjado de metilo hacia productos inocuos o menos contaminantes. Por otro lado, los huecos actúan como oxidantes del colorante en conjunto con los radicales OH^\bullet [91, 103, 109], de acuerdo a las Ecuaciones 22 a 24.



Finalmente, los electrones participantes en el proceso de oxidación del colorante adsorbido durante las reacciones son transferidos de vuelta a la banda de conducción del fotocatalizador para continuar con la secuencia de reacciones que se encuentran resumidas en el esquema presentado en la Figura 5.16.

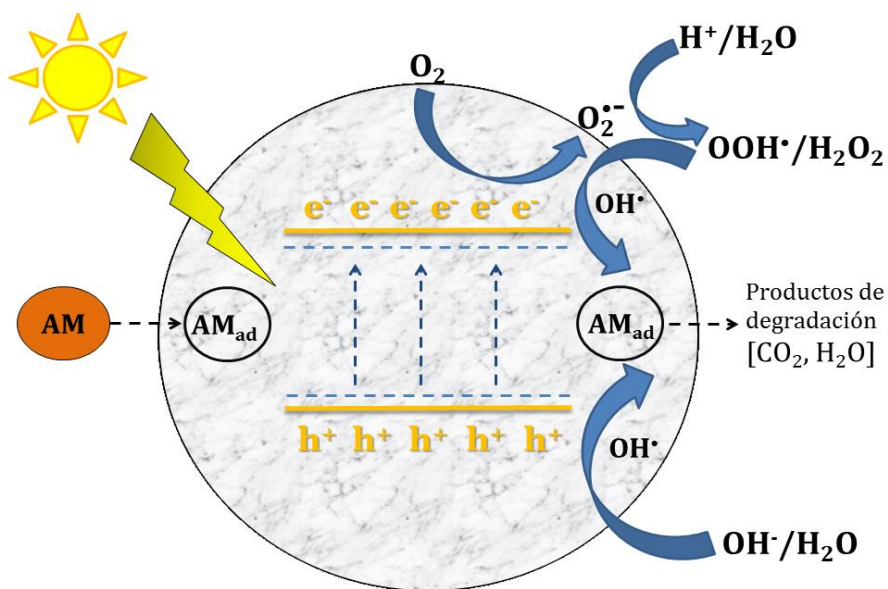


Figura 5.16: Esquema del mecanismo de fotodegradación del AM

5.3. Discusión

Considerando todos los aspectos presentados en las secciones anteriores es posible establecer un análisis más exhaustivo de los resultados en su conjunto de manera de comprender los fenómenos involucrados en la degradación del anaranjado de metilo, además de entender el porqué de los resultados obtenidos y, a partir del entendimiento, plantear conclusiones adecuadas y establecer posibles avances en el área de estudio.

En primer lugar, en la Tabla 5.8 se presenta un resumen de parte de los resultados obtenidos para los compositos sintetizados y para las sustancias puras (quitosano y TiO₂). En ella es posible apreciar las similitudes y principales diferencias entre los compuestos obtenidos y, de esta manera entender el marco general los resultados. El principal aspecto a notar es la relación proporcional entre el valor del *band gap* de las

muestras con su eficiencia fotocatalítica bajo irradiación del simulador solar, tema que ya fue comentado en capítulos previos. Es este cambio en el *band gap* el que permite que los fotocatalizadores absorban energía ($h\nu$) dentro del rango de luz visible donde son las muestras QT-75 y QT-50 las que poseen ventaja respecto a los composites restantes, lo que sumado a la presencia de los grupos funcionales del Quitosano ($-NH_2$ y $-OH$) que participan de las reacciones de degradación, permiten aumentar la eficiencia fotocatalítica en los ensayos llevados a cabo. Este mismo efecto sinérgico observado en esta experiencia puede ser observado en trabajos donde el quitosano es utilizado para modificar otro semiconductor como es el caso del óxido de zinc (ZnO), logrando resultados positivos en términos de degradación de tintes bajo irradiación visible [111].

Tabla 5.8: Caracterizaciones de los nanocompositos de TiO_2 -Quitosano

Muestra	Tamaño Cristalino (nm)	Band gap (eV)	Área BET (m²/g)	Eficiencia UV (%)	Eficiencia Visible (%)
Quitosano	-	-	24,1	-	0,87
TiO₂	11,26	3,20	72,26	64,77	11,78
QT-75		3,00	0,78	46,30	63,58
QT-50	12,21	3,05	3,57	47,70	48,08
QT-25	9,11	3,13	4,00	43,98	42,08

Otro de los aspectos discutidos en torno a los resultados es el cambio en la estructura cristalina de los compositos que, a medida que aumenta el contenido de polímero, se vuelve cada vez menos cristalina, lo cual es en cierta medida contraproducente con los objetivos del estudio, ya que gran cantidad de estudios consideran que el aumento de la cristalinidad de la fase Anatasa del TiO_2 lleva a un incremento en la actividad fotocatalítica en desmedro de las fases amorfas de este o a la fase Rutilo [112].

Sin embargo, otros estudios explican la posibilidad de la existencia de fotoactividad similar a estructuras cristalinas en estructuras semicristalinas, explicadas específicamente por la formación de cristales en las capas externas de los fotocatalizadores lo que lleva a un proceso de hidrólisis en la superficie del composite cuando se encuentra en contacto con agua, lo que lleva finalmente a la formación de puentes Ti-O-Ti [93]. Por otro lado, la estructura semicristalina generada con la adición de quitosano tiende a tener un mayor número de vacancias de oxígeno que aportan en la formación de los portadores de carga, trampas de electrones y como centros de recombinación para la formación de los radicales con alto poder oxidativo (*ver 5.2.3.- Mecanismo*), con lo cual finalmente se obtiene un análisis similar al planteado en el análisis de los espectros de fotoluminiscencia de los compositos.

En contraste con lo planteado previamente respecto a la eficiencia de las muestras en el rango visible, la eficiencia fotocatalítica en el rango UV es claramente superior para la muestra sin adición de polímero, con diferencias de hasta el 20%. La posible respuesta a este punto yace en las estructuras semicristalinas de los nanocompositos, donde a medida que aumenta el contenido de quitosano aumentan las aglomeraciones de partículas donde eventualmente la titania podría quedar enmascarada frente a la adsorción del tinte por parte del quitosano, restringiendo su poder oxidativo, como ya fue supuesto en la sección 5.2.1, a lo cual podría agregarse el análisis de los resultados

del área superficial de los compositos, lo que permitiría asumir que existe la posibilidad de que las partículas opacas del quitosano eviten que la titania pueda actuar de manera satisfactoria a pesar del cambio en su estructura debido a la adición del polímero. Esto no ocurre en el rango visible, ya que en este caso el rango de longitudes de onda admisibles para su uso en la fotodegradación es mayor y, por lo tanto, contrarrestaría lo descrito previamente. No obstante, el uso de imágenes de microscopía es necesario para establecer definitivamente la razón de los resultados de degradación observados luego de la descomposición del anaranjado de metilo, de manera de atribuirlos a razones estructurales o a factores externos a los compositos.

En cuanto al análisis cinético realizado, es posible generar una discusión respecto a la utilidad del ajuste segmentado que fue realizado, encontrando constantes cinéticas de acuerdo al tiempo transcurrido de la reacción, pensando en el escalamiento a nivel industrial de los sistemas de tratamiento planteados a nivel experimental. El aspecto más claro a analizar es la proporcionalidad del valor de la constante de primer orden de acuerdo a la concentración del tinte, lo cual es coherente con la intuición sobre la velocidad de reacción dada la concentración del reactante. En la misma línea de pensamiento, se tiene que el punto de cambio de velocidad se produce a un tiempo dado (en el caso visible, alrededor de los 60 min) y no una vez alcanzado cierto valor de absorbancia lo que da a entender que el cambio de velocidad de reacción está relacionado con aspectos intrínsecos de los compositos, como su superficie o la cantidad de sitios activos, y no con propiedades asociadas a la experiencia como la intensidad de la luz, temperatura o agitación.

5.3.1.- Aspectos no abordados

Las pruebas de fotodegradación fueron realizadas con concentraciones constantes tanto para los compositos (0,25 g/L) como para la solución de anaranjado de metilo (50 mg/L), a partir de lo cual fue posible establecer una cinética de *pseudo* primer orden para la reacción de degradación del tinte.

Sin embargo, un análisis más efectivo debiese haber considerado un número mayor de concentraciones de colorante, de manera de establecer una serie de constantes de reacción que permitieran establecer el resto de los coeficientes asociados a la cinética de Langmuir-Hinshelwood. Una forma linealizada de esta corresponde a la relación entre el recíproco de la tasa inicial de degradación, obtenida a partir de los análisis de la cinética de *pseudo* primer orden, y el recíproco de la concentración inicial de tinte:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0} \quad (25)$$

Obteniendo la curva de $1/r_0$ vs $1/C_0$ se puede establecer la intersección con el eje de las abscisas que correspondería a $1/k$, mientras que la pendiente de dicha curva permitiría obtener el valor de la constante de adsorción del fotocatalizador, consiguiendo de esta forma los valores generales de las constantes aplicables a distintas condiciones de operación.

Como se indicó en las secciones 5.2.1 y 5.2.2, para ciertos casos el valor del coeficiente de correlación tenía valores inferiores a 0,9, posiblemente debido a cambios ambientales o de la solución durante la realización de la experiencia. No obstante, es posible que el valor del coeficiente haya disminuido debido a la baja cantidad de datos disponibles para un análisis adecuado y, de ser necesario se debiese realizar el análisis de un mayor número de ensayos, de manera de calcular los valores de las constantes a partir de la Ecuación (25) en vez de utilizar la cinética modificada para primer orden (Ecuación (6)).

Por otro lado, más allá de mejorar el ajuste lineal de la cinética de la reacción llevada a cabo, la obtención de ambas constantes permitirían la determinación de la etapa controlante durante el proceso de fotodegradación, lo que iría a complementar el análisis ya planteado sobre las distintas etapas presentes durante la fotodegradación. Es decir, si luego del cálculo, se tiene que $k < K$ se concluye que la etapa de la reacción de fotodegradación misma es la etapa controlante, mientras que el caso opuesto correspondería al control del proceso de la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador. Farzana et al. [103] analizaron la influencia de la concentración inicial de colorantes (rojo reactivo 4, azul de metileno y rodamina B) frente a la acción de compositos de quitosano y TiO_2 , resultando en que los valores de k resultaron mayores que K en todos los casos estudiados. A partir de esto, fue posible establecer que la degradación de los colorantes ocurriría en mayor medida sobre la superficie de los fotocatalizadores, algo que ocurriría de la misma forma en las muestras obtenidas para este trabajo y por lo que fue posible observar el cambio en la pendiente de las curvas de primer orden.

En las Tablas 1.3 y 1.4 (Ver 1.2.1.- *Contaminantes orgánicos*) se ve que existe un gran rango de pH para los efluentes de una planta textil estándar, yendo desde puntos de alta acidez ($\text{pH}=0,6$) hasta valores por sobre pH 10. Este amplio rango de valores lleva a cuestionar la influencia del pH en la eficiencia de la remoción de los contaminantes presentes en el agua, de manera de entender cómo poder aumentar la calidad del tratamiento.

Zhu et al. [89] estudiaron la influencia del pH inicial de la solución de AM en términos de la eficiencia de remoción, encontrando que a menor pH, la fotodegradación del colorante es mayor, basándose en el punto de carga cero (pcc). Este estudio es relevante ya que permite entender de mejor manera el mecanismo a través del cual los compositos de quitosano- TiO_2 son capaces de atacar al colorante aprovechando las condiciones ambientales y, permitiría manejar un efluente industrial de manera de obtener mejores resultados. Ahora, ¿por qué se produce este cambio en la eficiencia de decoloración, además del tiempo necesario para alcanzar dicho valor?

Como fue explicado anteriormente, el primer proceso que ocurre durante el proceso de fotodegradación corresponde a la interacción entre el grupo sulfónico (SO_3^-) presente en la estructura del anaranjado de metilo (ver Figura 5.17) y el grupo amino del quitosano. A menor valor de pH, se produce una alta tasa de protonación de los grupos amino generando mayor atracción electrostática entre ambos grupos mejorando la adsorción del tinte sobre la superficie del fotocatalizador, además de considerar que para valores de pH bajo el punto de carga cero, la superficie de los semiconductores se carga positivamente.

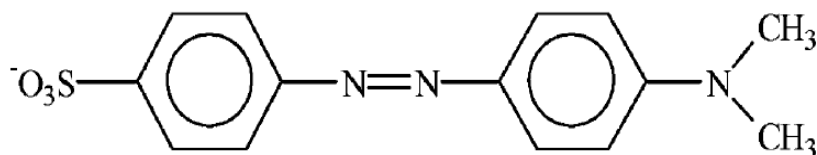


Figura 5.17: Estructura del anaranjado de metilo. [113]

En particular, para el TiO_2 se tiene un pH_{pcc} de alrededor de 6-7 [114], por lo que a valores bajo este valor de pH hay un aumento en la adsorción de AM que posee cargas negativas y, finalmente aumentando la tasa de decoloración de la solución. Soluciones de anaranjado de metilo con concentración de 50 mg/L, que fue la concentración utilizada en este trabajo, tienen un pH de alrededor de 5,7 [115], valor que alcanza un valor relativamente neutro luego de la descomposición del AM debido a la formación de compuestos inorgánicos con presencia de los iones SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ [89, 113].

Todo lo planteado previamente se resume en la posibilidad de aumentar aún más la eficiencia de degradación del colorante utilizado mediante disminución del pH inicial de la solución generando cambios en las cargas de los compuestos involucrados, además de promover la generación de los radicales (ver 5.2.3.- *Mecanismo*) debido a la mayor presencia de iones H^+ . Dicho cambio en la acidez de la solución puede ser neutralizado a medida que aumenta la descomposición del contaminante, con lo cual se tiene que el cambio de acidez de la solución no generaría efectos adversos en la calidad del efluente tratado y permitiría incluso mejorar la calidad de este.

5.3.2.- Potencialidades

Otra de las aplicaciones más relevantes de la fotocatalisis aparte del tratamiento de aguas, corresponde a la producción de hidrógeno a partir del proceso de *water splitting*, además de aplicaciones enfocadas hacia la generación de nuevas fuentes de energía, detección de contaminantes, entre otros. Existen estudios que demuestran que compositos que presenten buen desempeño en términos de tratamiento de residuos, presentan además buenas condiciones para otras aplicaciones fotocatalíticas [116, 117].

En general, la mayoría de los estudios para producción de hidrógeno son referidos al uso de iones metálicos o semiconductores para mejorar el desempeño del TiO_2 bajo irradiación de luz visible [118, 119, 120].

No obstante, existen recientes estudios que utilizan polímeros como polipirrol o el Nafión para su uso en *water splitting* [121, 122, 123] mejorando notablemente la producción de hidrógeno bajo las condiciones utilizadas. Los polímeros utilizados actúan como fotosensibilizadores para que la titania sea capaz de absorber energía dentro del rango visible de la luz, lo cual se puede apreciar utilizando espectroscopía UV-Vis, donde las muestras con adición de polímeros muestran un aumento en la absorción en el rango $\lambda > 400$ nm como se muestra en la Figura 5.18, donde es posible comparar compositos sintetizados utilizando polipirrol y los compositos sintetizados en este trabajo donde se

muestra el aumento de la absorbancia de las muestras además de su ensanchamiento hacia mayores valores de longitud de onda.

Otro de los aspectos interesantes a analizar son las distintas formas en que son sintetizados los compuestos para su aplicación en esta área; de hecho, existen estudios que utilizan films [118], esferas huecas de TiO_2 [119], nanotubos de TiO_2 [121], nanocompositos [122] y membranas [123]; entendiéndose con esto que existen diferentes maneras de aplicar el *water splitting* en la producción de hidrógeno.

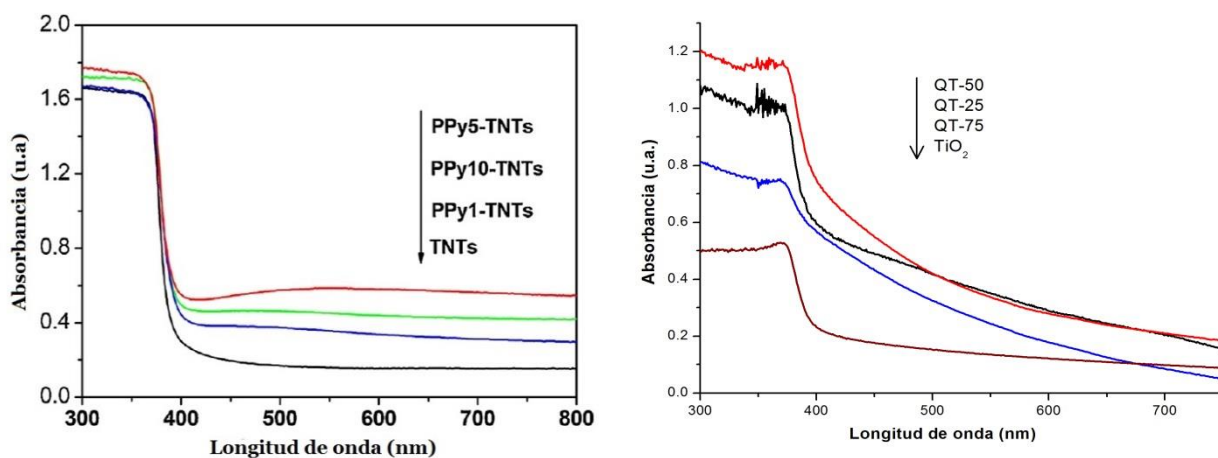


Figura 5.18: Comparación de los Espectros UV-Vis de Compositos TiO_2 -polipirrol (izquierda) y TiO_2 -quitosano (derecha)

Previamente se ha analizado la versatilidad que tiene el quitosano en la formación de nanocompositos [88], films [89], sistemas bicapa [101], nano materiales porosos [102], entre otros. En particular en este trabajo se sintetizaron nanocompositos de quitosano- TiO_2 que, de acuerdo a lo descrito en los últimos párrafos tendrían la potencialidad de ser utilizados en procesos electroquímicos para producción de hidrógeno.

A pesar de las ventajas ya mencionadas del quitosano, este presenta desventajas en lo que respecta a sus propiedades mecánicas y eléctricas lo que restringe su aplicabilidad en ciertas áreas, en particular el polipirrol es utilizado en estudios de producción de hidrógeno debido a su conductividad, al igual que las polianilinas y otros polímeros conductores.

Marroquien *et al.* [124] mencionan que una de las maneras más efectivas es la formación de sistemas orgánico-inorgánico con la adición de arcillas, hidroxiapatitas, iones metálicos o nanotubos de carbono. A través de la adición de este tipo de compuestos y la formación de films de nanocompositos fue posible mejorar no solo la conductividad eléctrica del quitosano, sino que además su estabilidad térmica y las propiedades mecánicas. Por lo tanto, mediante el uso de la técnica previamente mencionada es posible mejorar las propiedades del quitosano ampliando el rango de posibles aplicaciones, particularmente en *water splitting*, con lo cual los compositos sintetizados podrían no solo ser utilizados en tratamiento de agua.

6. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Fueron sintetizadas nanopartículas de TiO_2 , las cuales fueron utilizadas en la síntesis de nanocompositos de TiO_2 -quitosano con 25, 50 y 75% de contenido de titania, los cuales fueron caracterizados de acuerdo a varias técnicas que permitieron comprender sus propiedades ópticas, su fotoactividad y otras características consideradas relevantes para la aplicación planteada.

Se encontró que existía presencia tanto de los grupos hidroxilo como amino en los nanocompositos sintetizados, con lo que se comprobó la presencia de quitosano. Además, se halló que efectivamente la adición de quitosano mejora la actividad fotocatalítica de acuerdo al análisis del espectro UV-visible, donde se pudo calcular el *band gap* de los compositos, encontrando una relación directa entre el contenido de polímero y el valor del *band gap* de los nanocompositos.

El análisis del espectro de fotoluminiscencia fue un aporte en cuanto permitió analizar los *peaks* que presentaban los compositos y asociar la intensidad de dichos *peaks* con la velocidad de recombinación o a defectos y vacancias e oxígeno, lo que finalmente coincidió con los resultados de fotodegradación, especialmente bajo irradiación visible.

Los compositos sintetizados fueron capaces de degradar el anaranjado de metilo bajo irradiación de luz visible mucho mejor que el TiO_2 . Sin embargo, bajo irradiación UV se apreció un comportamiento similar entre los nanocompositos, presumiblemente porque por un lado el quitosano aporta de gran manera a la adsorción del tinte, pero enmascara al TiO_2 restringiendo su acción fotocatalítica, donde en definitiva se tiene que el nanocomposito QT-75 es el que presenta mejor desempeño fotocatalítico bajo irradiación visible. Con esto se confirma que el quitosano es un polímero apropiado para su uso en tratamiento de agua sumado a las ventajas de su bajo costo y biodegradabilidad.

En cuanto al análisis cinético, se observó la presencia de dos etapas durante la reacción de degradación del AM, tanto bajo irradiación UV como visible: una primera etapa, hasta los 60 minutos, con alta tasa de degradación, mientras que luego de ese tiempo, la tasa de degradación del colorante disminuye drásticamente alcanzando valores hasta cinco veces menores que el inicial.

De acuerdo al mecanismo presentado, se confirma la influencia y la necesidad de la presencia de oxígeno y iones hidroxilo e hidrógeno para la formación de los radicales necesarios para la oxidación del AM, con lo que la aireación y el conocimiento del pH inicial son fundamentales para manejar el proceso y poder optimizarlo.

Los siguientes pasos para la investigación de este tipo de nanocompositos puede ir por dos rumbos: el primer camino sería ampliar el rango de aplicaciones de los nanocompositos sintetizados, específicamente en el campo de la producción de hidrógeno; o existe la posibilidad de buscar mejorar aún más la eficiencia de estos agregando un material adicional generando sistemas terciarios dopando el TiO_2 con iones metálicos o generar un sistema acoplado con otro semiconductor para posteriormente producir la unión con el quitosano.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Organización de las Naciones Unidas. *Water Scarcity*. 2014. [en línea]. *International Decade of Action 'WATER FOR LIFE' 2005-2015*. <<http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>> [consulta: 4 de diciembre de 2015].
- [2] *World Wild Life. Threats: Water Scarcity. Causes*. [en línea] <<http://www.worldwildlife.org/threats/water-scarcity>> [consulta: 4 de diciembre de 2015].
- [3] PRB. Human Population: Population Growth. 2008. [en línea] <<http://www.prb.org/Publications/Lesson-Plans/HumanPopulation/PopulationGrowth.aspx>> [consulta: 30 de mayo de 2016]
- [4] *St. Johns River. Water Management District. 2011. Water pollution*. [en línea] <<http://floridaswater.com/waterbodies/pollutionsources.html>> [consulta: 4 de diciembre de 2015].
- [5] SINIA. Contaminantes Orgánicos Persistentes. [en línea] <<http://www.sinia.cl/1292/w3-propertyvalue-15559.html>> [consulta: 5 de diciembre de 2015].
- [6] KANT, R. 2012. *Textile dyeing industry an environmental hazard. Natural Science*, 4: 22-26.
- [7] KOPRIVANAC, N., LONCARIC BOZIC, A. y PAPIĆ S. 2000. *Cleaner production processes in the synthesis of blue anthraquinone reactive dyes. Dyes and Pigments*, 44: 33-40.
- [8] REIBLE, D., McCOOK, L. 2005. *Hazardous Substance Research Centers/South and South-west Outreach Program. Environmental hazards of the textile industry. Environmental Update #24, Business Week*.
- [9] WANG, C., YEDILER, A., LIENERT, D., WANG, Z. y KETRUP, A. 2000. *Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria Vibrio fischeri. Chemosphere*, 46: 339-344.
- [10] FAO. Wastewater Treatment. [en línea]. <<http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e05.htm>> [consulta: 6 de diciembre de 2015].
- [11] RAJENDRAN, S. 2013. *Synthesis and Characterization of ZnO based Binary and Ternary Nanocomposites for Photocatalytic Applications. PhD Thesis. Chennai, University of Madras, Department of Nuclear Physics*.
- [12] MILLS, A., LE HUNTE, S. 1997. *An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108: 1-35.
- [13] SIMONSEN, M. 2014. *Heterogeneous Photocatalysis. En: Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. pp. 135-170*.

- [14] LINSEBIGLER, A., LU, G. y YATES, J. 1995. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 95: 735-758.
- [15] REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A. Y GOHAR, N. 2009. *Journal of Hazardous Materials*. 170: 560-569.
- [16] HAGFELDT, A. y GRATZEL, M., 1995. *Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems*. Chemical Reviews, 95: 49-68.
- [17] COLÓN, G. 2016. *Towards the hydrogen production by photocatalysis*. *Applied Catalysis A: General*, 518: 48–59.
- [18] SOLDAT, J., MARSCHALL, R. y WARK, M. 2014. *Improved overall water splitting with barium tantalate mixed oxide composites*, *Chemical Science*, 5: 3746-3752
- [19] WANG, A., TENG, Y., HU, X., WU, L., HUANG, Y., LUO, Y., y CHRISTIE, P. 2015. *Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: Degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties*. *Science of the Total Environment*, 541: 348–355
- [20] HUEPE, J. 2014. Desarrollo y evaluación de una pintura fotocatalítica para disminuir NO_x presentes en el aire. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 113 p.
- [21] LODDO, V., PALMISANO, L., MARINO, T., MOLINARI, R. 2011. Membranes for photocatalysis in water and wastewater treatment. En: NUNES, S., BASILE, A. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. Woodhead Publishing. pp. 746-768.
- [22] GRCIC, I., VRSALJKO, D., KATANCIC, Z. y PAPIC, S. 2015. *Purification of household greywater loaded with hair colorants by solar photocatalysis using TiO₂-coated textile fibers coupled flocculation with chitosan*. *Journal of Water Process Engineering*, 5: 15-27.
- [23] GOPAL, M., CHAN, W.J.M., DEJONGHE, L.C., 1997. *Room temperature synthesis of crystalline metal oxides*. *Journal of Material Science*, 32: 6001-6008.
- [24] CARP, O., HUISMAN, C.L., RELLER, A., 2004. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.
- [25] HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A., 2005. *TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects*. *Japanese Journal of Applied Physics* 44: 8269-8285.
- [26] JENSEN, H., JOENSEN, K.D., JORGENSEN, J.E., PEDERSEN, J.S. y SOGAARD, E.G., 2004. *Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts*. *Journal of Nanoparticles Research* 6: 519-526.
- [27] RINAUDO, M. 2006. *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Progress in Polymer Science* 31: 603-632.

- [28] KUBOTA, N., EGUCHI, Y. 1997. Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its water-solubility. *Polymer Journal* 29: 123–7.
- [29] Muzzarelli RAA, editor. *Natural chelating polymers: alginic acid, chitin and chitosan*. New York: Pergamon Press; 1973.
- [30] SOOD, S., UMAR, A., MEHTA, S.K., KANSAL, S.K. 2015. *Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds*. *Journal of Colloid and Interface Science* 450:213–223.
- [31] LEI, X.F., XUE, X.X., YANG, H. 2014. *Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light*. *Applied Surface Science* 321: 396–403.
- [32] MALIKAA, M., RAOA, Ch.V., DASA, R.K., GIRIB, A.S., GOLDER, A.K. 2016. *Evaluation of bimetal doped TiO₂ in dye fragmentation and its comparison to mono-metal doped and bare catalysts*. *Applied Surface Science* 368: 316–324.
- [33] GARZA-ARÉVALO, J.I., GARCÍA-MONTES, I., HINOJOSA REYES, M., GUZMÁN-MARA, J.L., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V., HINOJOSA REYES, L. 2016. *Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As (III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater*. *Materials Research Bulletin* 73: 145–152.
- [34] MOMENIN, M.M., GHAYEB, Y., GHONCHEGI, Z. 2015. *Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst*. *Ceramics International* 41: 8735–8741.
- [35] MENÉNDEZ-FLORESA, V.M., OHNOB, T. 2014. *High visible-light active Ir-doped-TiO₂ brookite photocatalyst synthesized by hydrothermal microwave-assisted process*. *Catalysis Today* 230: 214–220.
- [36] ZHANG, P., LI, X., WU, X., ZHAO, T., WEN, L. 2016. *Influence of In³⁺-doping and Ag⁰-depositing on the visible-light induced photocatalytic activity of TiO₂*. *Journal of Alloys and Compounds* 673: 405–410.
- [37] JAISWAL, R., PATEL, N., DASHORA, A., FERNANDES, R., YADAV, M., EDLA, R., VARMA, R.S., KOTHARI, D.C., AHUJA, B.L., MIOTELLO, A. 2016. *Efficient Co-B-codoped TiO₂ photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light*. *Applied Catalysis B: Environmental* 183: 242–253.
- [38] YADAV, H. M., OTARI, S.V., KOLI, V.B., HONG, C.K., PAWAR, S.H., DELEKAR, S.D. 2014. *Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 280: 32–38.
- [39] YADAV, H. M., OTARI, S.V., BOHARA, R.A., MALI, S.S., PAWAR, S.H., DELEKAR, S.D. 2014. *Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 294: 130–136.

- [40] MORADI, H., ESHAGHI, A., HOSSEINI, S.R., GHANI, K. 2016. *Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. Ultrasonics Sonochemistry* 32: 314–319.
- [41] HU, Y., SONG, X., JIANG, S., WEI, C. 2015. *Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO. Chemical Engineering Journal* 274: 102–112.
- [42] NARAGINTI, S., STEPHEN, F. B., RADHAKRISHNAN, A., SIVAKUMAR, A. 2015. *Zirconium and silver co-doped TiO₂ nanoparticles as visible light catalyst for reduction of 4-nitrophenol, degradation of methyl orange and methylene blue. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135: 814–819.
- [43] NARAGINTI, S., THEJASWINI, T.V.L., PRABHAKARAN, D., A. SIVAKUMAR, SATYANARAYANA, V.S.V., PRASAD, A.S.A. 2015. *Enhanced photo-catalytic activity of Sr and Ag co-doped TiO₂ nanoparticles for the degradation of Direct Green-6 and Reactive Blue-160 under UV & visible light. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149: 571–579.
- [44] LI, H., LIU, J., QIAN, J., LI, Q., YANG, J. 2014. *Preparation of Bi-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. Chinese Journal of Catalysis* 35: 1578–1589.
- [45] WANG, X., LI, Y., LIU, X., GAO, S., HUANG, B., DAI, Y. 2015. *Preparation of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic activity. Chinese Journal of Catalysis* 36: 389–399.
- [46] FEILIZADEH, M., MUL, G., VOSSOUGH, M. 2015. *E. coli inactivation by visible light irradiation using a Fe–Cd/TiO₂ photocatalyst: Statistical analysis and optimization of operating parameters. Applied Catalysis B: Environmental* 168-169: 441–447.
- [47] BENJWAL, P., KAR, K.K. 2015. *Removal of methylene blue from waste water under low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalyst. RSC Advances* 119: 98166–98176.
- [48] SHAHMORADI, B., MALEKIA, A., BYRAPPA, K. 2011. *Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles. Catalysis Science and Technology* 1: 1216–1223.
- [49] HAMDY, M. S. 2014. *One-step synthesis of M-doped TiO₂ nanoparticles in TUD-1 (M–TiO₂–TUD-1, M=Cr or V) and their photocatalytic performance under visible light irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 393: 39–46.
- [50] MARSCHALLA, R., WANG, L. 2014. *Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. Catalysis Today* 225: 111– 135.
- [51] LIA, H., HAO, Y., LU, H., LIANG, L., WANG, Y., QIU, J., SHI, X., WANG, Y., YAO, J. 2015. *A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol–gel method. Applied Surface Science* 344: 112–118.

- [52] ASIRI, A.M., AL-AMOUDI, M.S., BAZAID, S.A., ADAM, A.A., ALAMRY, K.A., ANANDAN, S. 2014. Enhanced visible light photodegradation of water pollutants over N-, S-doped titanium dioxide and n-titanium dioxide in the presence of inorganic anions. *Journal of Saudi Chemical Society* 18: 155–163.
- [53] YU, W., LIU, X., PAN, L., LI, J., LIU, J., ZHANG, J., LI, P., CHEN C., SUN, Z. 2014. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂. *Applied Surface Science* 319: 107–112.
- [54] SHAO, P., TIAN, J., ZHAO, Z., SHI, W., GAO, S., CUI, F. 2015. *Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol*. *Applied Surface Science* 324: 35–43.
- [55] EL-SHEIKH, S., ZHANG, G., EL-HOSAINY, H.M., ISMAIL, A.A., O'SHEA, K, FALARAS, P., KONTOS, A.G., DIONYSIOU, D.D. 2014. *High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase–brookite TiO₂ photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation*. *Journal of Hazardous Materials* 280: 723–733.
- [56] LI, F., WANG, X., ZHAO, Y., LIU, J., HAO, Y., LIU, R., ZHAO, D. 2014. *Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N–B–F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route*. *Applied Catalysis B: Environmental* 144: 442–453.
- [57] ELBANNA, O., ZHANG, P., FUJITSUKA, M., MAJIMA, T. 2016. Facile preparation of nitrogen and fluorine codoped TiO₂ mesocrystal with visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 192: 80–87.
- [58] KUO, C., HSIAO, H. 2015. Preparation of iodine doped titanium dioxide to photodegrade aqueous bisphenol A under visible light. *Process Safety and Environmental Protection* 95: 265–270.
- [59] ZHU, M., ZHAI, C., QIU, L., LU, C., PATON, A.S., DU, Y., CYNTHIA, M. 2015. New Method to Synthesize S-Doped TiO₂ with Stable and Highly Efficient Photocatalytic Performance under Indoor Sunlight Irradiation. *ACS Sustainable Chemical Engineering* 3: 3123–3129.
- [60] ANDERSEN, J., HAN, C., O'SHEA, K., DIONYSIOU, D.D. 2014. Revealing the degradation intermediates and pathways of visible light-induced NF-TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR. *Applied Catalysis B: Environmental* 154–155: 259–266.
- [61] XIANG, Q., YU, J, JARONIEC, M. 2011. Nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets: synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13: 4853–4861.
- [62] ZHANG, Y., ZHAO, Z., CHEN, J., CHENA, L., CHANG, J., SHENG, W., HU, C., CAO, S. 2015. C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 165: 715–722
- [63] SHIM, J., SEO, Y., OH, B., CHO, M. 2016. Microbial inactivation kinetics and mechanisms of carbon-doped TiO₂ (C-TiO₂) under visible light. *Journal of Hazardous Materials* 306: 133–139.

- [64] LEI, X.F., XUE, X.X., YANG, H., CHEN, C., LI, X., PEI, J.X., NIU, M.C., YANG, Y.T., GAO, X.Y. 2015. Visible light-responded C, N and S co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI). *Journal of Alloys and Compounds* 646: 541-549.
- [65] LIN, H., DENG, W., ZHOU, T., NING, S., LONG, J., WANG, X. 2015. Iodine-modified nanocrystalline titania for photo-catalytic antibacterial application under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177: 36–43.
- [66] RANJIT K. T., WILLNER I., BOSSMANN S. H., BRAUN A. M., 2001, *Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: Novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid*, *Environmental Science and Technology*. 35: 1544-1549.
- [67] RESZCZYNSKA, J., GRZYB, T., SOBCZAK, J.W., LISOWSKI, W., GAZDA, M., OHTANI, B., ZALESKA, A. 2015. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 163: 40–49.
- [68] RESZCZYNSKA, J., ARENAS, D., GAZDA, M., ZALESKA, A. 2014 Pr-Doped TiO₂. The effect of metal content on photocatalytic activity. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 50 (2): 515–524.
- [69] THOMAS, J., RADHIKA, S., YOON, M. 2016. Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles incorporated with heteropolyphosphotungstic acid: A novel solar photocatalyst for degradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411: 146–156.
- [70] SUN, D., WANG, K., XU, Z, LI, R. 2015. Synthesis and photocatalytic activity of sulfate modified Nd-doped TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Rare Earths* 33(5): 491.
- [71] BELVER, C., BEDIA, J., ÁLVAREZ-MONTERO, M.A., RODRIGUEZ, J.J. 2016. Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures. *Catalysis Today* 266: 36–45.
- [72] MOKHTAR MOHAMED, M., AL-SHARIF, M.S. 2013. Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO₂ photocatalysts synthesized by hybrid templates. *Applied Catalysis B: Environmental* 142– 143: 432 – 441.
- [73] YANG, Y., MA, Z., XU, L., WANG, H., FU, N. 2016. Preparation of reduced graphene oxide/meso-TiO₂/AuNPs ternary composites and their visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science* 369: 576–583.
- [74] CHEN, Q., JI, F., GUO, Q., FAN, J., XU, X. 2014. Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co–TiO₂ nanocatalyst for activation of KHSO₅ with visible light irradiation at ambient conditions. *Journal of Environmental Sciences* 26: 2440 - 2450.
- [75] ZHAO, Z., WANG, Y., XU, J., WANG, Y. 2015. Mesoporous Ag/TiO₂ nanocomposites with greatly enhanced photocatalytic performance towards degradation of methyl orange under visible light. *RSC Advances* 73: 59297 - 59305.

- [76] ABDELAAL, M.Y., MOHAMED, R.M. 2013. Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* 576: 201–207.
- [77] WANG, H., ZHANG, L., CHEN, Z., HU, J., LI, S., WANG, Z., LIU, J., WANG, X. 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* 43: 5234–5244.
- [78] WANG, T., YANG, G., LIU, J., YANG, B., DING, S., YAN, Z., XIAO, T. 2014. *Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres*. *Applied Surface Science* 311: 314–323.
- [79] LI, Y., YU, L., LI, N., YAN, W, LI, X. 2015. *Heterostructures of Ag₃PO₄/TiO₂ mesoporous spheres with highly efficient visible light photocatalytic activity*. *Journal of Colloid and Interface Science* 450: 246–253.
- [80] LUNA, A. L., VALENZUELA, M., COLBEAU-JUSTIN, C., VÁZQUEZ, P., RODRIGUEZ, J., AVENDAÑO, J. R., ALFARO, S., TIRADO, S., GARDUÑO, A., DE LA ROSA, J.M. 2015. *Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation*. *Applied Catalysis A: General* 521: 140–148.
- [81] ZHANG, W., XIAO, X., ZHENG, L, WAN, C. 2015. Fabrication of TiO₂/MoS₂@zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light. *Applied Surface Science* 358: 468–478.
- [82] ZOU, X., DONG, Y., ZHANG, X., CUI, Y. 2016. Synthesize and characterize of Ag₃VO₄/TiO₂nanorods photocatalysts and its photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science* 366: 173–180.
- [83] LI, C., MING, T., WANG, J., WANG, J., YU, J., YU, S. 2014. Ultrasonic aerosol spray-assisted preparation of TiO₂/In₂O₃ composite for visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Catalysis* 310: 84–90.
- [84] WANG, Q., SHI, X., XU, J., CRITTENDEN, J., LIU, E., ZHANG, Y., CONG, Y. 2016. Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr (VI) on AgI/TiO₂undervisible light irradiation: Influence of calcination temperature. *Journal of Hazardous Materials* 307: 213–220.
- [85] JO, W., SAGAYA SELVAM, N. C. 2015. Synthesis of GO supported Fe₂O₃–TiO₂ nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic applications. *Dalton Transactions* 44: 16024–16035.
- [86] LI, H., FENG, B. 2016. Visible-light-driven composite La₂O₃/TiO₂ nanotube arrays: Synthesis and improved photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing* 43: 55–59.
- [87] KHANCHANDANI, S., KUMAR, S., GANGULI, A.K. 2016. Comparative Study of TiO₂/CuS Core/Shell and Composite Nanostructures for Efficient Visible Light Photocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 4: 1487–1499.

- [88] ARGÜELLO, L., HERNANDEZ-MARTÍNEZ, A., RODRÍGUEZ, A., MOLINA, G., ESPARZA, R., ESTEVEZ, M. 2016. Novel chitosan/polyurethane/anatase titania porous hybrid composite for removal of metal ions waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 91: 2185-2197.
- [89] ZHU, H., JIANG, R, FU, Y., GUAN, Y., YAO, J., XIAO, L., ZENG, G. 2012. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination* 286: 41-48.
- [90] FILIPPO, E., CARLUCCI, C., CAPODILUPO, A., PERULLI, P., CONCIAURO, F., CORRENTE G., GIGLI, G., CICCARELLA, G. 2015. Facile preparation of TiO₂-polyvinyl alcohol hybrid nanoparticles with improved visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 331: 292-298.
- [91] NAWI, M.A., SABAR, S., SHEILATINA. 2012. Photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilized TiO₂/chitosan layer by layer system. *Journal of Colloid and Interface Science* 372: 80-87.
- [92] LI, X., SUN, J., HE, G., JIANG, G., TAN, Y., XUE, B. 2013. Macroporous polypyrrole-TiO₂ composites with improved photoactivity and electrochemical sensitivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 411: 34-40.
- [93] HAMDEN, Z., BOUATTOUR, S., FERRARIA, A.M., FERREIRA, D.P., VIEIRA FERREIRA, L.F., BOTELHO DO REGO, A.M., BOUFI, S. 2016. In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 321: 211-222.
- [94] LI, X., JIANG, G., HE, G., ZHENG, W., TAN, Y., XIAO, W. 2014. Preparation of porous PPy-TiO₂ composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism. *Chemical Engineering Journal* 236: 480-489.
- [95] ZHANG, H., ZONG, R., ZHAO, J., ZHU, Y. 2008. Dramatic Visible Photocatalytic Degradation Performances Due to Synergetic Effect of TiO₂ with PANI. *Environmental Science and Technology* 42: 3803-3807.
- [96] LIN, Y., LI, D., HU, J., XIAO, G., WANG, J., LI, W., FU, X. 2012. Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO₂ Composite. *Journal of Physical Chemistry C* 116: 5764-5772.
- [97] DIMITRIJEVIC, N., TEPAVCEVIC, S., LIU, Y., RAJH, T., SILVER, S.C., TIEDE, D. 2013. Nanostructured TiO₂/Polypyrrole for Visible Light Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C* 117: 15540-15544.
- [98] ABDAL-HAY, A., HAMDY MAKHLOUF, A.S., ABDELRAZEK KHALIL, K. 2015. Novel, Facile, Single-Step Technique of Polymer/TiO₂ Nanofiber Composites Membrane for Photodegradation of Methylene Blue. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7: 13329-13341.
- [99] LI, Q., SU, H., TAN, T. 2008. Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multi-functional performances. *Biochemical Engineering Journal* 38: 212-218.

- [100] XIAO, G., SU, H., TAN, T. 2015. Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO₂ composite and its environmental applications. *Journal of Hazardous Materials* 283: 888-896.
- [101] NAWI, M. A., JAWAD, A. H., SABAR, S., WAN NGAH, W. S. 2011. Immobilized bilayer of TiO₂/Chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp. *Desalination* 280: 288-296.
- [102] ZUBIETA, C., MESSINA, P., LUENGO, C., DENNEHY, M., PIERONI, O., SCHULZ, P. 2008. Reactive dyes removal by porous TiO₂-chitosan materials. *Journal of Hazardous Materials* 152: 765-777.
- [103] FARZANA, M. H., MEENASKHI, S. 2014. Synergistic Effect of Chitosan and Titanium Dioxide on the Removal of Toxic Dyes by the Photodegradation Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53: 55-63.
- [104] SARAVANAN, R., SACARI, E., GRACIA, F., MANSOOB KHAN, M., MOSQUERA, E., GUPTA, V. K. 2016. Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. *Journal of Molecular Liquids* 221: 1029-1033.
- [105] RAJESH PARMAR, R. S. KUNDU, R. PUNIA, N. KISHORE, P. AGHAMKAR. 2013. Fe₂O₃ Modified Physical, Structural and Optical Properties of Bismuth Silicate Glasses. *Journal of Materials* 2013.
- [106] KARIDURAGANAVAR, M., VARGHESE, J., CHOUDHARI, S., OLLEY, R. 2009. Organic-Inorganic Hybrid Membranes: Solving the trade-off phenomenon between permeation flux and selectivity in pervaporation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48:4002-4013.
- [107] LIQIANG, J., YICHUN, Q., BAIQI, W., SHUDAN, L., BAOJIANG, J., IBIN, Y., WEI, F., HONGGANG, F., JIAZHONG, S. 2006. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90: 1773-1787.
- [108] TRANSMITANCIA, ABSORBANCIA Y LEY DE LAMBERT-BEER. Universitas Miguel Hernández. [en línea]. <<http://goo.gl/foYFa7>> [consulta: 27 de julio de 2016].
- [109] KUMAR, D. P., REDDY, N. L., KARTHIKEYAN, M., CHINNAIAH, N., BRAMHAIHAH, V., KUMARI, V. D., SHANKAR, M.V. 2016. Synergistic effect of nanocavities in anatase TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 477: 201-208.
- [110] HUANG, R., LIU, Q., HUO, J., YANG, B. 2013. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry* xxx: xxx-xxx
- [111] FARZANA, M. H., MEENAKSHI, S. 2015. Visible light-driven photoactivity of zinc oxide impregnated chitosan beads for the detoxification of textile dyes. *Applied Catalysis A: General* 503: 124-134.

- [112] TANAKA, K., CAPULE, M.F.V., HISANAGA, T. 1991. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters* 187: 73-76.
- [113] BAIOCCHI, C., BRUSSINO, M.C., PRAMAURO, E., BIANCO PREVOT, A., PALMISANO, L., MARCI, G. 2002. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 214: 247-256.
- [114] ZHU, C., WANG, L., KONG, L., YANG, X., WANG, L., ZHENG, S., CHEN, F., MAIZHI, F., ZONG, H. 2000. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. *Chemosphere* 41: 303-309
- [115] ANNADURAI, G., JUANG, R., LEE, D. 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B* 92: 263-274.
- [116] RAJENDRAN, S., KHAN, M.M., GRACIA, F., QIN, J., GUPTA, V.K., ARUMAINATHAN, S. 2016. Ce₃₊-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite. *Scientific Reports* 6, 31641.
- [117] YANG, Y., ZHANG, T., LE, L., RUAN, X., FANG, P., PAN, C., XIONG, R., SHI, J., WEI, J. 2014. Quick and Facile Preparation of Visible light-Driven TiO₂ Photocatalyst with High Absorption and Photocatalytic Activity. *Scientific Reports* 4, 7045.
- [118] HU, Q., HUANG, J., LI, G., CHEN, J., ZHANG, Z., DENG, Z., JIANG, J., GUO, W., CAO, Y. 2016. Effective water splitting using CuOx/TiO₂ composite films: Role of Cu species and content in hydrogen generation. *Applied Surface Science* 369: 201-206.
- [119] ZHU, Z., KAO, C., TANG, B., CHANG, W., WU, R. 2016. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light. *Ceramics International* 42: 6749-6754.
- [120] N. VINOTHKUMAR, MAHUYA DE. 2014. Hydrogen production from water-methanol solution over visible light active indium-titanium oxide photocatalysts modified with copper oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 11494-11500.
- [121] LUO, J., MA, Y., WANG, H., CHEN, J. 2015. Preparation of polypyrrole sensitized TiO₂ nanotube arrays hybrids for efficient photoelectrochemical water splitting. *Electrochimica Acta* 167: 119-125.
- [122] DIMITRIJEVIC, N. M., TEPAVCEVIC, S., LIU, Y., RAJH, T., SILVER, S.C., TIEDE, D.M. 2013. Nanostructured TiO₂/Polypyrrole for Visible Light Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C* 117: 15540-15544.
- [123] MOLINARI, R., MARINO, T., ARGURIO, P. 2014. Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 7247-7261.
- [124] MARROQUIN, J. B, RHEE, K. Y., PARK, S. J. 2013. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 92: 1783-1791

A. ANEXOS

A.1. Tarjeta JCPDS N° 21-1272

Para verificar la presencia de la fase Anatasa en los nanocompositos sintetizados, se utilizó la siguiente tarjeta.

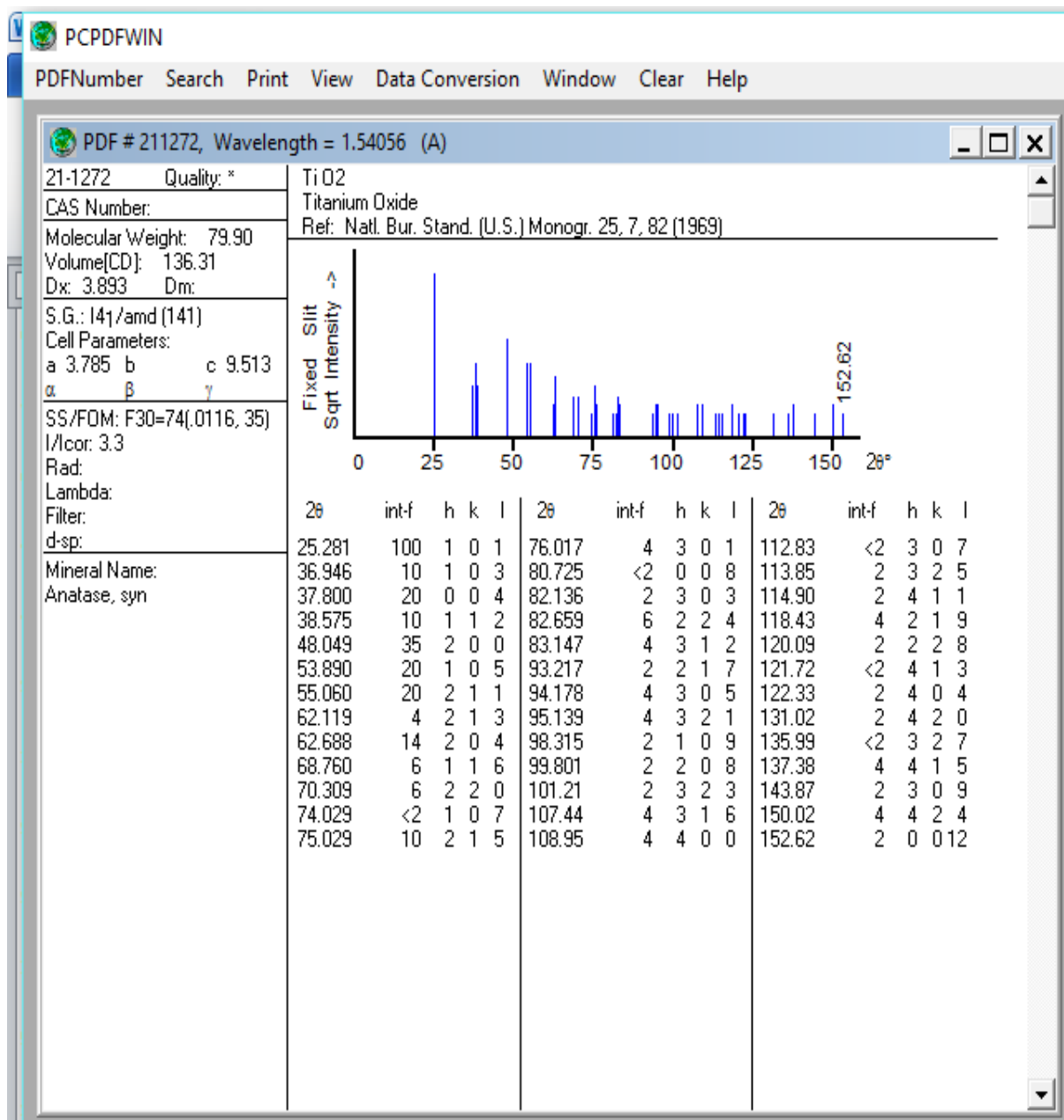


Figura A.1: Tarjeta JCPDS N°21-1272 para la fase Anatasa del TiO₂

A.2. Cálculo de Tamaño Cristalino

Se considera como ejemplo de cálculo los datos para el nanocomposito QT-75, donde se tienen los siguientes valores para el ángulo de Bragg y el factor β :

$$2\theta: 25,32^\circ$$

$$\beta: 0,6828^\circ$$

En primer lugar, se realiza la conversión a radianes para el factor β :

$$\beta[rad] = \frac{0,6828^\circ \cdot \pi[rad]}{180^\circ} = 0,011917 [rad] \quad (26)$$

Se calcula el coseno del ángulo de Bragg:

$$\cos(25,32^\circ/2) = 0,97568 \quad (27)$$

Luego se remplazan los valores en la Ecuación (7), obteniéndose de esta forma, el tamaño cristalino de la muestra:

$$\tau = \frac{0,94 \cdot 1,54056[\text{Å}]}{0,011917[rad] \cdot 0,97568} = 124,54 [\text{Å}] \quad (28)$$

Finalmente, se cambian las unidades del tamaño, usando que $1\text{Å} = 0,1 \text{ nm}$:

$$\tau[nm] = 0,1 \cdot 124,54 [\text{Å}] = 12,454 [nm] \quad (29)$$

Este procedimiento fue replicado para el cálculo del tamaño cristalino de las muestras de TiO_2 , QT-50 y Qt-25 obteniendo los valores presentados en la Tabla 5.1.

A.3. Tauc Plots

Se obtuvieron los Tauc Plots a partir de los datos obtenidos de la Espectroscopía UV realizada para los compositos y la Ecuación (8), resultando en curvas como la que se presenta en la Figura A.2:

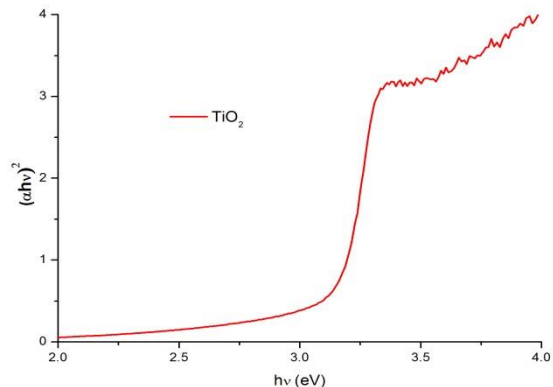


Figura A.2: Tauc plot obtenido usando la Ecuación 8

Una vez obtenidas las curvas para todos los nanocompositos, se trazaron rectas extrapolando la zona de comportamiento lineal. La intersección de esta tangente con el eje de las abscisas corresponde al *band gap* de la muestra, lo cual se puede ver en los gráficos de la Figura A.3:

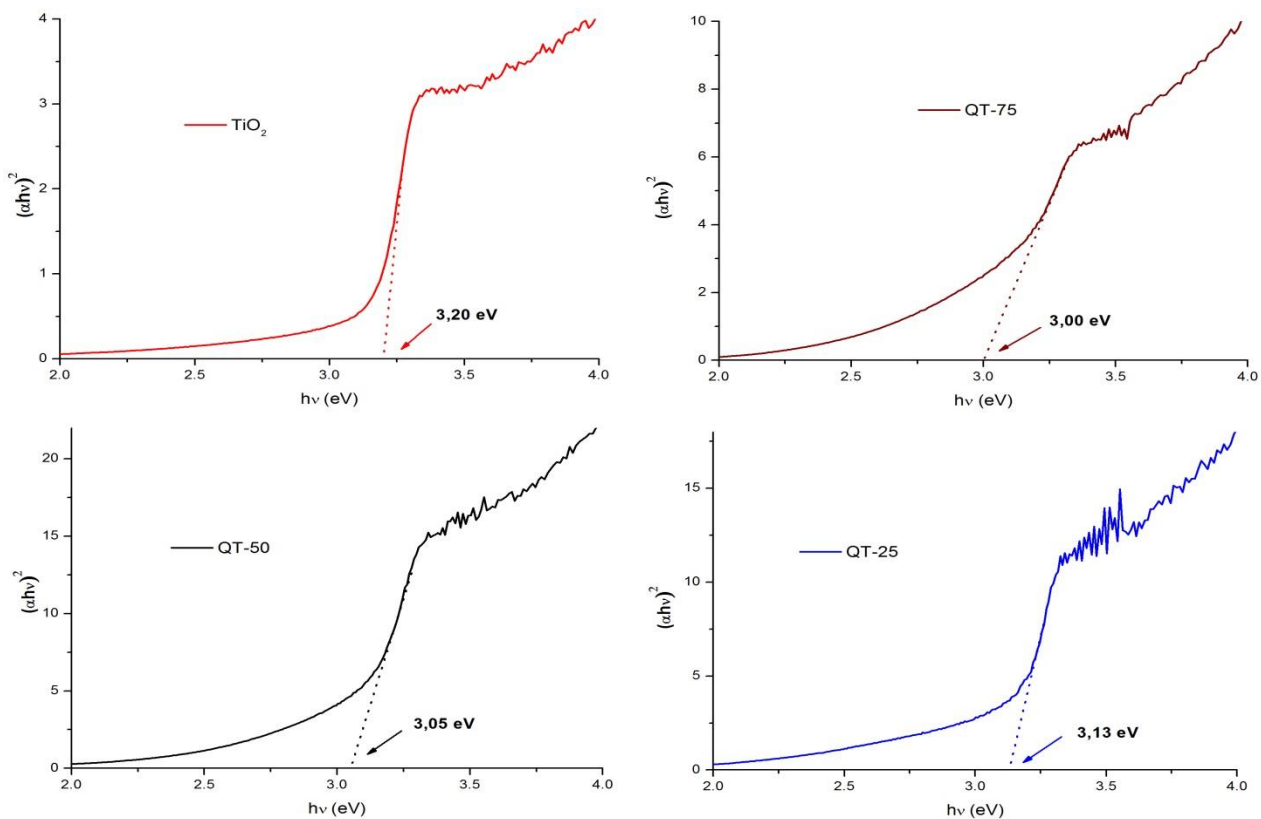


Figura A.3: Obtención de los *band gaps* de las muestras sintetizadas.

A.4. Perfiles de Absorbancia Fotocatálisis UV

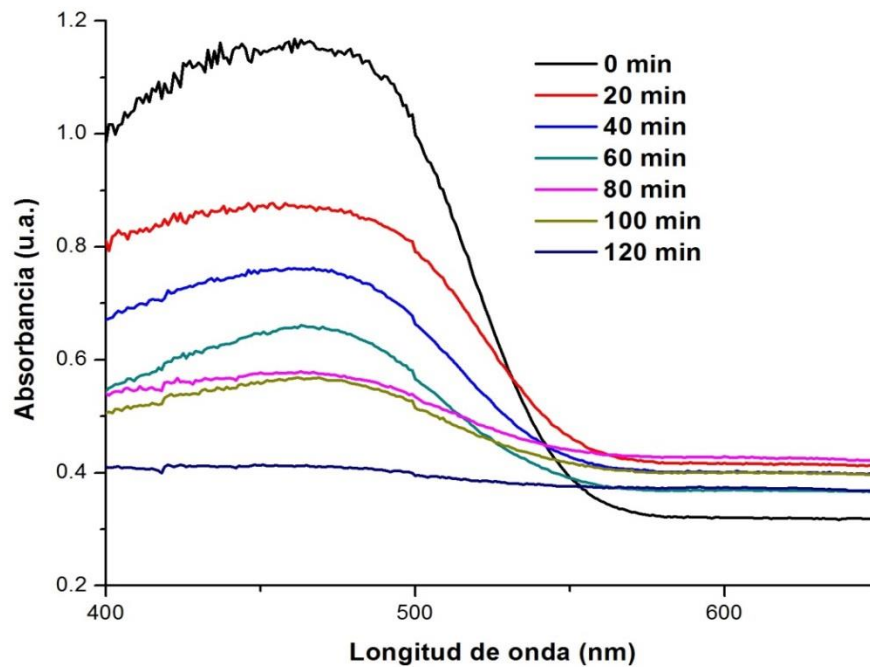


Figura A.4: Espectro de absorción del AM luego de la reacción con TiO_2

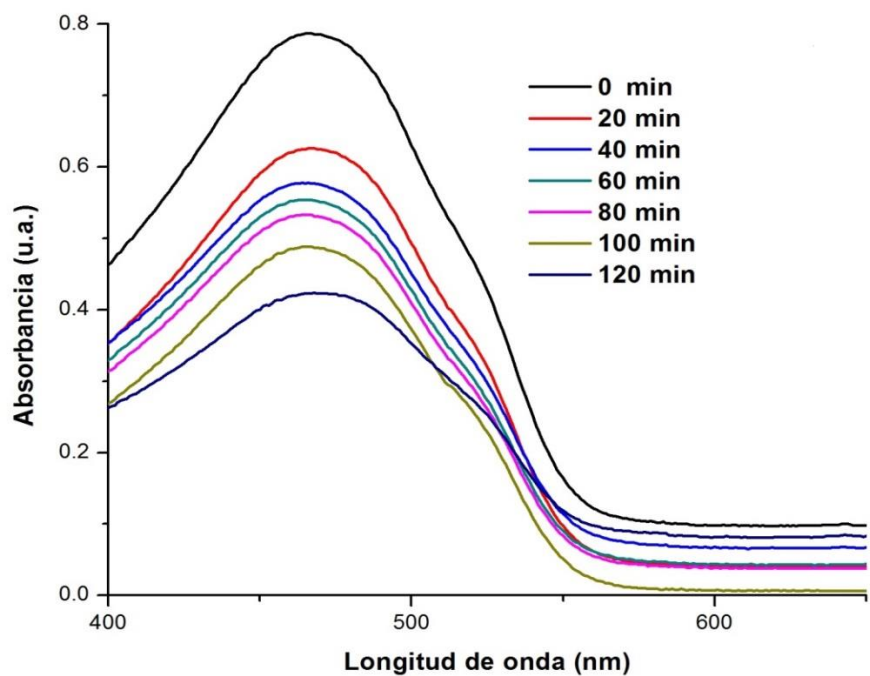


Figura A.5: Espectro de absorción del AM luego de la reacción con QT-75

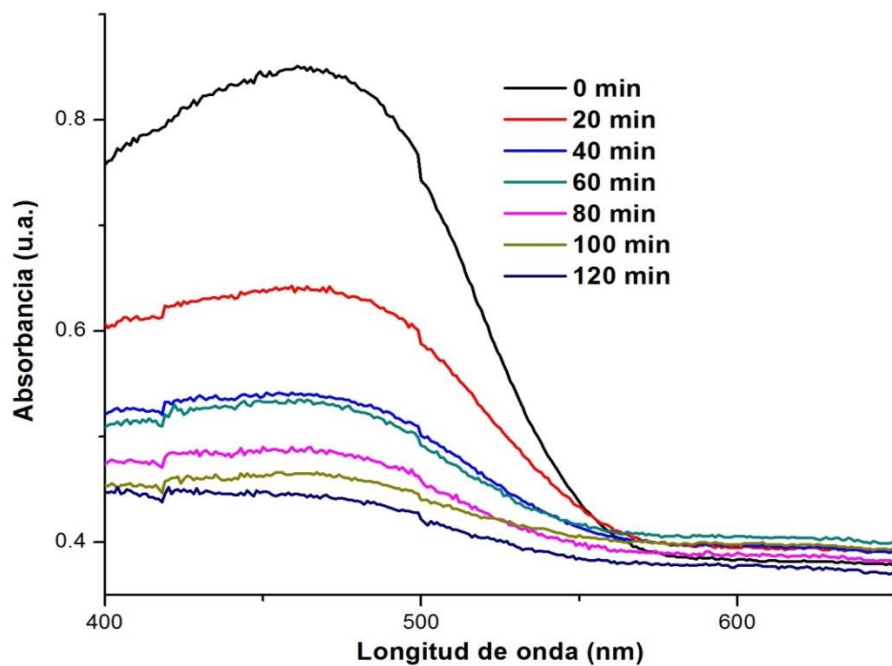


Figura A.6: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-50

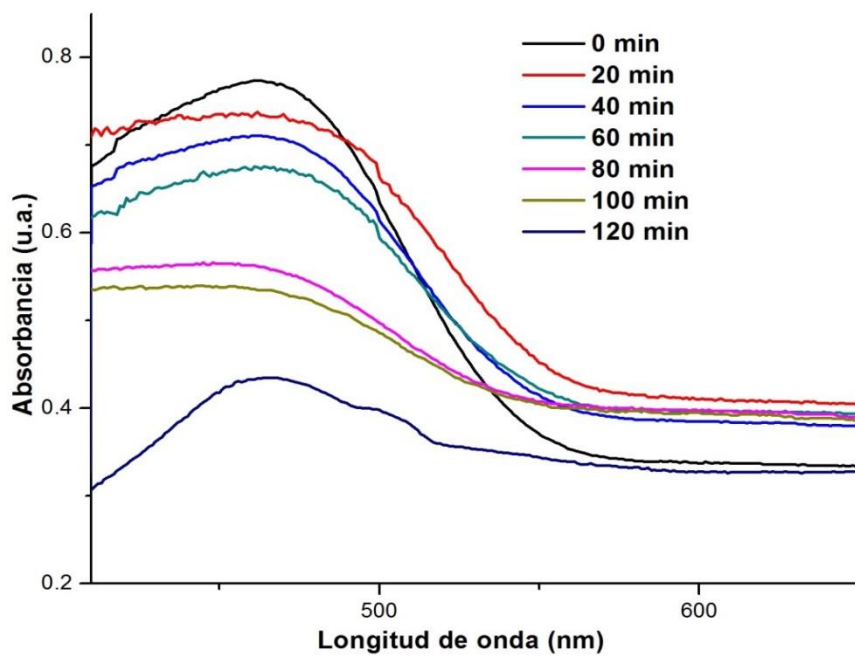


Figura A.7: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-25

A.5. Espectros de Absorbancia Fotocatálisis Visible

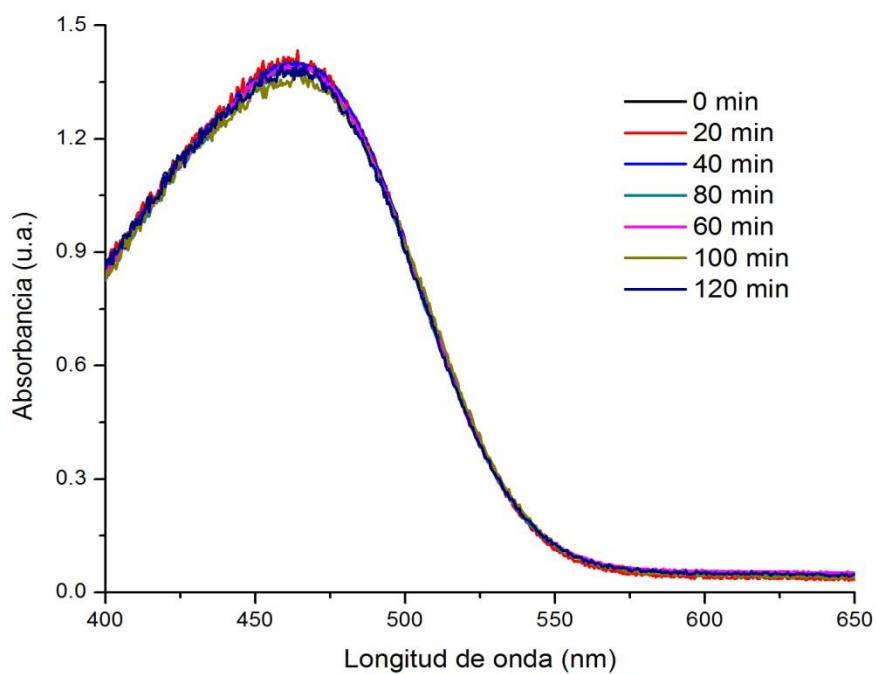


Figura A.8: Espectro de absorción de la AM luego de la reacción con quitosano

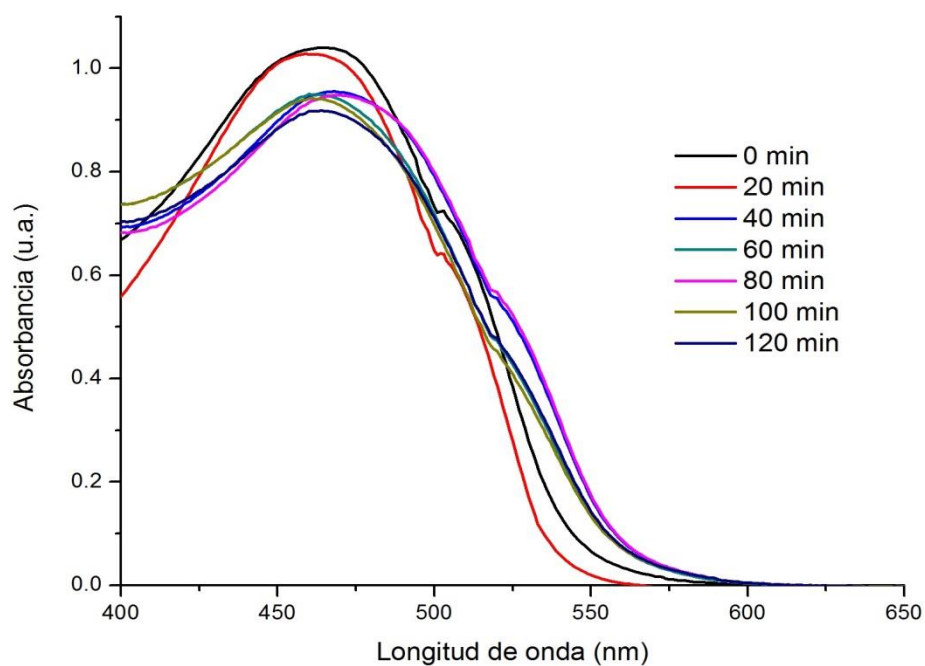


Figura A.9: Espectro de absorción de la AM luego de la reacción con TiO_2

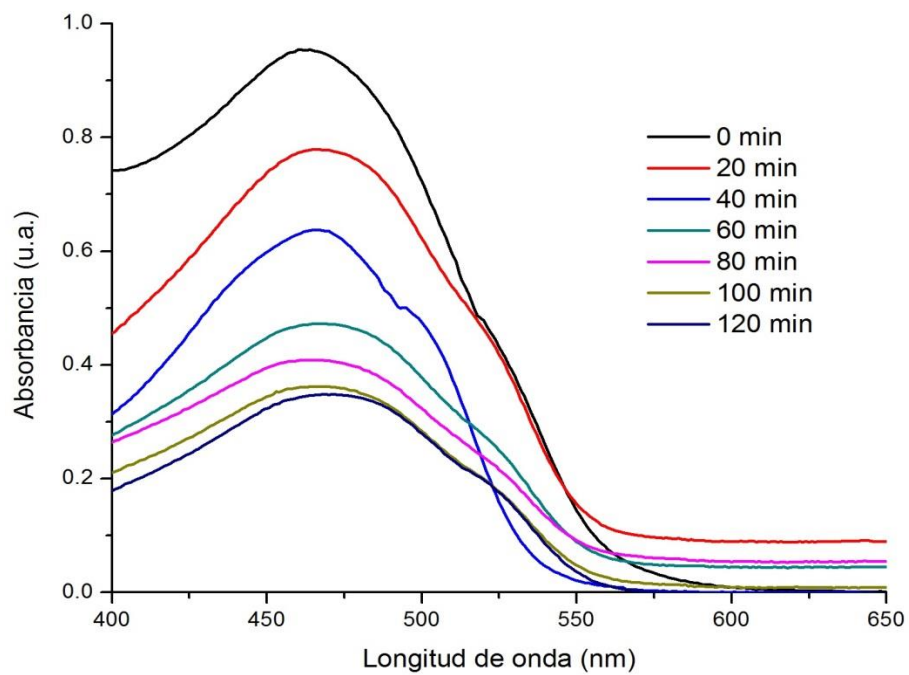


Figura A.10: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-75

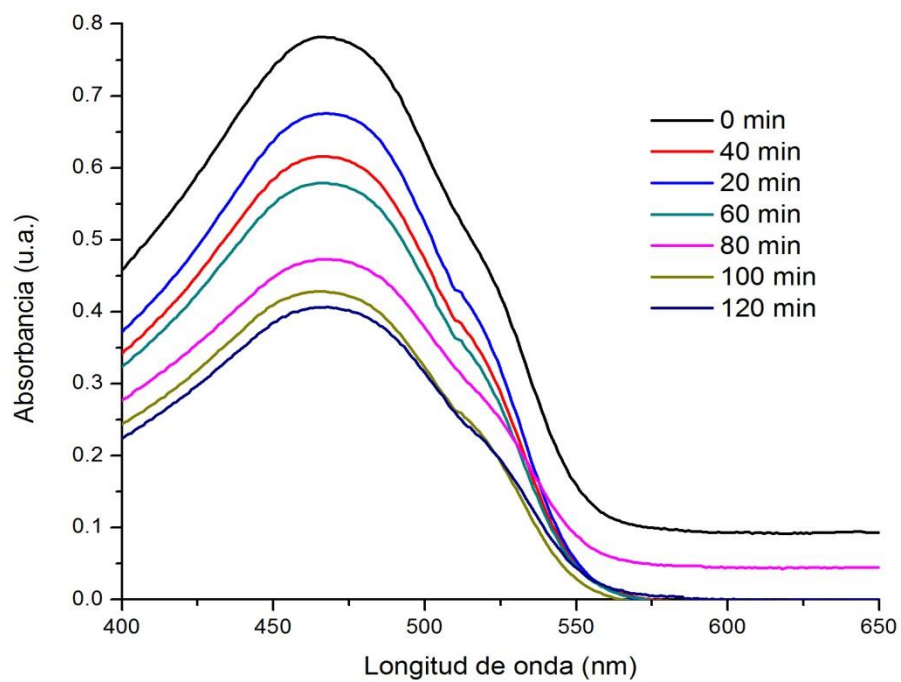


Figura A.11: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-50

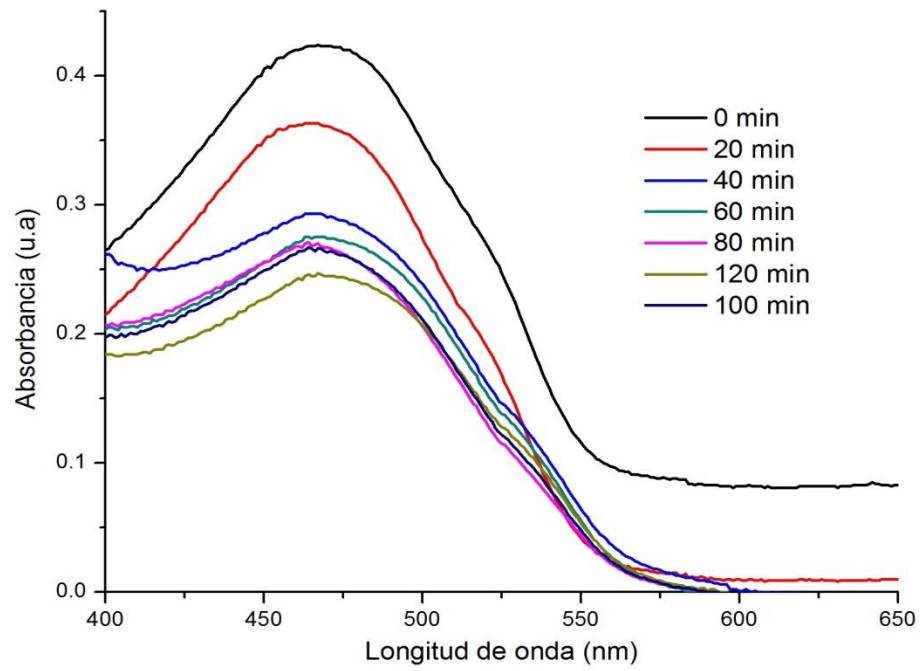


Figura A.12: Espectro de absorbancia del AM luego de la reacción con QT-25.