

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS CON TiO₂
PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**



**SHAILYN VANESSA MARTÍNEZ VALENCIA
ANA MILENA REYES RAMOS**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS**

2013

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS CON TiO₂
PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**



**SHAILYN VANESSA MARTÍNEZ VALENCIA
ANA MILENA REYES RAMOS**

Trabajo de Grado para optar por el Título de Ingeniero Químico

Director(a):

Ing. Adriana Herrera Barros, Ph.D.

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS**

2013

Nota de aceptación:

Firma del Director del Programa

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Cartagena, 19 de Julio de 2013

DEDICATORIA

HOY! Se hace realidad un sueño más. Después de tanta lucha, dedicación y esfuerzo se ve reflejada la alegría que se siente culminar la “Etapa 2” de las muchas que faltan por alcanzar (MTH).

Gracias Diosito por guiarme en éste camino, por darme fortaleza en los momentos en los cuales creía que no podía, por la fuerza que me hacías sentir y me ayudaba a salir adelante afrontando las dificultades que se presentaban, por darme la sabiduría necesaria para elegir lo correcto y llegar a ser quien soy.

Dedico éste gran triunfo a mi mamita hermosa Yennis Valencia Montiel, quien día a día con su amor y dedicación me recuerda que siempre está aquí apoyándome incondicionalmente y dándome fuerzas para luchar y cumplir todas las metas propuestas. A mi papito Luis Martínez Jiménez, porque gracias a él sé lo que es la perseverancia, responsabilidad y sobre todo tengo claro que de la mano de mi Diosito todo lo que me propongo lo voy a lograr. Papitos esto es por ustedes y para ustedes!!! A mi manita, Dayanna Martínez Valencia por su amor y comprensión que hicieron más fácil este proceso. A mis abuelitos, tíos, tías y demás familiares que confiaron en mí y portaron su granito de arena para que durante todo este tiempo se fueran cumpliendo cada uno de los objetivos que día a día construyeron la gran meta que hoy culmina.

A mi amiga y compañera de tesis Ana Milena Reyes Ramos por su apoyo incondicional, por estar conmigo en las buenas y en las malas, en los triunfos y derrotas, fueron muchas lágrimas las que vimos salir pero con esfuerzo y dedicación, hoy puedo decir LO LOGRAMOS!. A mis niñas Diana Murillo Gómez y Viviana Peñas Arana, a pesar de tantas trasnochadas tuvimos la dicha de ver como semestre a semestre con entrega, sacrificio, colaboración, comprensión y perseverancia fuimos alcanzando cada una de las letricas que finalmente construyeron este sueño: ING. QUÍMICA!

MTH este triunfo también va dedicado a ti, por estar conmigo, apoyarme y darme fuerzas en los momentos donde estuve a punto de desfallecer. Con cada palabra y cada gesto levantabas mi ánimo, alegrando cada instante con tus “locuritas” y tu ternura. Gracias por tu colaboración, comprensión, paciencia y sobre todo por confiar en mí!

Shailyn Vanessa Martínez Valencia
1513---> 00:0023:59013120132100

DEDICATORIA

Ana Milena Reyes Ramos

A Dios quien siempre estuvo de mi mano, gracias por su infinita misericordia, sabiduría y amor. Por la fortaleza suficiente que me dió para no desfallecer y lograr lo planeado siguiendo su voluntad.

A mi madre Ana Ramos por haberme apoyado en todo momento, por su constancia, consejos, dedicación y motivación constante, pero más que nada por su amor. Mi padre Carlos Reyes por su respaldo en mis decisiones, perseverancia y demostración más grande de amor a través de la educación que me brindó.

A mis hermanos por su ejemplo de tenacidad y persistencia, por demostrarme que detrás de cada problema existe una buena experiencia y enseñanza.

A mi segunda familia, Bohórquez Ramos, que desde el primer día en que me recibieron me brindaron su amor y apoyo incondicional. 8 años de vida sellados con grandes valores y que hoy junto con mi familia, hacen ser lo que hoy está marcado en mí.

A mis tías y abuelas, porque con su inmenso cariño, colaboración y plegarias me enseñaron que la fe en Dios, en los demás y en nosotros mismos son indispensables para alcanzar nuestras metas.

A mi compañera, amiga y hermana de la vida, Shailyn, por haber confiado en mí su vida y sus metas. A mis compañeras y amigas de universidad: Ana (Di+Vivi+Sha+1) = Paciencia, locura, perseverancia, responsabilidad, tolerancia, diversión y apoyo incondicional, hoy logramos esa meta que desde un primer momento nos unimos para alcanzarlas.

Por ultimo pero no menos importantes ami comunidad A la Luz del Evangelio, mis amigos, primos y FAAA quienes siempre estuvieron a mi lado.

"Cuando bebas agua, recuerda la fuente"

AGRADECIMIENTOS

Nuestro principal agradecimiento a Dios quien nos dió el tiempo y sabiduría para alcanzar éste gran logro y poder decir con orgullo... Ingenieras Químicas!

A nuestra tutora Adriana Herrera Barros, Ph.D. por habernos aceptado desde un comienzo como sus tesoras "1ra generación :D", infinitas gracias por su dedicación y apoyo en todo momento, de la mano con el profesor José Ángel Colina, Ph.D. quien fue un gran soporte para el cumplimiento de nuestros objetivos como asesor y colaborador en la obtención de los reactivos junto con la profesora Candelaria Tejada.

Al programa de Ingeniería de alimentos, al señor Germán y a Ángel quienes nos permitieron el uso de cada uno de los equipos e instrumentos necesarios para el desarrollo de nuestra investigación.

A nuestros evaluadores José Angel Colina y Álvaro Realpe por cada una de las sugerencias para el mejoramiento de nuestro trabajo de grado.

A cada uno de los profesores que hicieron parte de nuestro proceso de formación y nos brindaron sus conocimientos.

A cada uno de los auxiliares de laboratorio de Ingeniería Química: Karen Barrios, Betty y Jair.

A todas las personas que de alguna u otra forma fueron participes de esta investigación que hoy nos permite concebir el título de Ingeniero Químico.

Nuestros más sinceros agradecimientos para todos.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
1.3 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	19
2. MARCO DE REFERENCIA	20
2.1 ESTADO DEL ARTE	20
2.2 ANTECEDENTES	22
2.3 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	24
2.3.1 Contaminación con fenol en sistemas acuáticos	24
2.3.2 Nanotecnología	25
2.3.3 Nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)	27
2.3.4 Nanopartículas fotocatalíticas (TiO_2)	30
2.3.5 Métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2	32
2.3.6 Solventes naturales	33
2.3.7 Fotocatálisis heterogénea	34
2.3.7.1 Variables que influyen en el proceso de fotocatalisis	38
3. METODOLOGÍA	41
3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN	41
3.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN	41
3.2.1 Fuentes de información primaria	41

3.2.2 Fuentes de información secundaria	42
3.3 VARIABLES	43
3.3.1 Variable dependiente	43
3.3.2 Variable independiente	43
3.3.3 Variable interviniente	43
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	44
3.5 PROCEDIMIENTO.....	45
3.5.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas	45
3.5.2 Extracción del solvente natural y síntesis de nanopartículas de TiO ₂	47
3.5.3 FOTÓLISIS	48
3.5.3.1 Cálculo del Porcentaje de fotodegradación.....	49
3.5.4 Prueba preliminar de fotodegradación de las nanopartículas de TiO ₂	50
3.5.5 Modificación de las nanopartículas magnéticas con nanopartículas de TiO ₂ usando una matriz de sílice.....	50
3.5.6 Evaluación de la fotodegradación de fenol usando el nanocompuesto sintetizado Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	52
4. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	54
4.1 DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS QUÍMICOS FUNCIONALES PRESENTES EN EL EXTRACTO DE LA PLANTA HIERBA-LIMÓN	54
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO Y PROPIEDADES DE LAS NANOPARTICULAS SINTETIZADAS	56
4.2.1 Nanopartículas de magnetita.	56
4.2.2 Nanopartículas de dióxido de titanio.	58
4.3 DETERMINACIÓN DE FOTODEGRADACIÓN DE FENOL USANDO NANOCOMPUESTOS FE ₃ O ₄ /TiO ₂	63
4.3.1 Fotólisis.....	64
4.3.2 Fotodegradación de Fenol con adición de nanopartículas de TiO ₂ y nanocompuestos Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	64

4.4 EVALUACIÓN DEL CICLO DE UTILIDAD DEL NANOCOMPUESTO Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	67
5. CONCLUSIONES	69
6. RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS.....	72
ANEXOS	78

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de las fases del TiO ₂	32
Tabla 2. Solventes naturales que se han usado para sintetizar nanopartículas ...	34
Tabla 3. Tipos de variable que influyen en el proceso de fotodegradación de fenol en soluciones acuosas.	44
Tabla 4. Diseño experimental arrojado por Statgraphics Centurion XV.II	45
Tabla 5. Formulaciones desarrolladas arrojadas por Statgraphics Centurion XV.II.....	45
Tabla 6. Rangos de absorción de fitoquímicos presentes en el extracto de hierba limón.....	54
Tabla 7. Datos leídos de los picos obtenidos en el análisis FTIR.....	55
Tabla 8. Cálculo del tamaño cristalino de las nanopartículas de TiO ₂ usando la ecuación de scherrer y el patrón de difracción de rayos-X.....	60
Tabla 9. Fotodegradación máxima obtenida por exposición de soluciones acuosas de fenol a radiación UV con adición de nanopartículas de TiO ₂ y los nanocompuestos Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ , muestra a: 0.7 g de Fe ₃ O ₄ modificadas con 0.1 g de TiO ₂ y b:0.7 g de Fe ₃ O ₄ modificadas con 0.3 g de TiO ₂	67
Tabla 10. Ciclos de utilidad de las nanopartículas modificadas	68
Tabla A. Rangos de absorción de los principales grupos funcionales.....	78

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura espinela inversa cúbica de la magnetita	28
Figura 2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. Las esferas grandes representan los átomos de oxígeno; las pequeñas los átomos de titanio	31
Figura 3. Esquema del proceso de generación del par electrón-hueco en una partícula de un semiconductor.	36
Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación	40
Figura 5. Síntesis de nanopartículas de magnetita usando el método de coprecipitación: a) montaje del set de laboratorio usado para la síntesis, b) demostración de la sensibilidad magnética exhibida por las nanopartículas de magnetita por aplicación de un campo magnético directo, y c) peptización de las nanopartículas con ácido nítrico 2M usando el mezclador vórtex	46
Figura 6. Montaje en el laboratorio para extracción del solvente de hierba limón	47
Figura 7. Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio: a) montaje en el laboratorio para síntesis de las nanopartículas de TiO ₂ usando el extracto de planta de hierba limón, y b) imagen de las nanopartículas de TiO ₂ obtenidas después de la calcinación.	48
Figura 8. Esquema de la cámara de radiación ultra violeta uv usada para realizar las pruebas de fotodegradación. Vista interna del arreglo de lámparas y reactor para fotodegradación.	49

Figura 9. Procedimiento de modificación de las nanopartículas de magnetita (●) con nanopartículas de dióxido de titanio (•) para obtener nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	52
Figura 10. Grafico del espectro de ftir del extracto obtenido de la planta hierba limón.....	55
Figura 11. Mediciones del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de magnetita suspendidas en DMSO.....	57
Figura 12. Respuesta de la magnetización de equilibrio de las nanopartículas de magnetita como función del campo magnético aplicado.	58
Figura 13. Patrón de difracción de rayos-x de las nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 550°C	59
Figura 14. Imágenes de las nanopartículas sintetizadas de TiO_2 tomadas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) a diferentes magnificaciones: a) $10\ \mu\text{m}$, b) $1\ \mu\text{m}$, y c) $0.5\ \mu\text{m}$. Los círculos rojos en la figura (c) ayudan a visualizar algunas nanopartículas de manera individual	62
Figura 15. Mediciones de absorbancia vs concentración leídas en el equipo uv-vis de soluciones acuosas de fenol en concentraciones de 2 a 50 ppm, siguiendo la absorbancia en el pico de longitud de onda de 271nm, característico de ésta molécula orgánica.	63
Figura 16. Fotodegradación de soluciones de fenol (50 ppm) realizadas con la adición de nanomateriales bajo exposición de luz ultravioleta durante 6 h. Los triángulos (▲) representan nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por un método eco-amigable; los rombos (◆) ilustran el efecto de los nanocompuestos magnetita modificada con 0.1 g de nanopartículas de TiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{a}$); y los cuadrados (■) representan el efecto de los nanocompuestos de magnetita modificada con 0.3 g de nanopartículas de TiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{b}$)	65

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A: Rangos de absorción de grupos funcionales	78
Anexo B: Datos del equipo de difracción de rayos-X	79

RESUMEN

Las nanopartículas magnéticas y de dióxido de titanio han sido objeto reciente de intensas investigaciones enfocadas en su síntesis, caracterización y funcionalización, lo cual ha permitido desarrollar aplicaciones ambientales que incluyen su uso como nano-bio sensores y la fotodegradación de contaminantes acuosos. Para ésta aplicación, estudiamos la encapsulación de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) en una matriz de poli-siloxanos y su posterior modificación con una capa de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), las cuales son sensibles para fotodegradación de fenol bajo irradiación UV. Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas por el método de coprecipitación, obteniendo pequeños aglomerados con tamaño hidrodinámico de 46 nm, los cuales exhibieron una magnetización de saturación de 48 emu/g. Las nanopartículas de dióxido de titanio fueron obtenidas a partir de un proceso eco-amigable usando el extracto de la planta hierba limón como agente reductor. Estas nanopartículas presentaron de acuerdo a análisis de difracción de rayos-X, un tamaño cristalino de 19 ± 4 nm y un 96% de la fase cristalina anatasa. La capacidad de fotodegradación del nanocompuesto sintetizado se probó en suspensión a pH 3.0 en una solución acuosa de fenol preparada a 50 ppm con éste contaminante orgánico. Para estos experimentos, las nanopartículas fueron adicionadas en concentraciones de 0.2, 0.5, y 1.0 g/L, y se expusieron durante 6 horas a radiación ultravioleta UV ($\lambda=365$ nm) con agitación mecánica a 100 rpm, obteniéndose hasta un 87% de fotodegradación del contaminante orgánico. Aprovechando la alta sensibilidad magnética del nanomaterial evaluado, se probó la separación magnética del nanocompuesto y su posterior reutilización, observándose un 25% de disminución de su capacidad fotocatalítica luego de 5 ciclos continuos de fotodegradación. Lo cual indica la alta capacidad de fotodegradación del nanomaterial sintetizado.

Palabras claves: nanopartículas, magnetita, dióxido de titanio, fenol.

ABSTRACT

Magnetic and oxide nanoparticles are the subject of intense research focusing on their synthesis, characterization, and functionalization. These nanomaterials are attractive in environmental applications including nano-/bio-sensors and degradation of pollutants. For this application, we are studying the encapsulation of Fe_3O_4 nanoparticles in a poly-siloxane matrix and then grafting a layer of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles, which are suitable for the photodegradation of phenol under UV-Vis irradiation. We have synthesized magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles for the co-precipitation method obtaining small aggregates with a hydrodynamic size of 46 nm, which displayed a saturation magnetization of 48 emu/g. Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles were obtained from an eco-friendly process by the precipitation of titanium isopropoxide solution using lemon grass leaves extract. From X-ray diffraction, we observed that the synthesized TiO_2 nanoparticles exhibited a crystal size of 19 ± 4 nm and a 96% of the crystal phase anatase. The photodegradation capacity of the synthesized nanocomposite was tested in aqueous suspension at pH 3.0 using a phenol solution prepared at 50 ppm, and then nanoparticles were added at concentrations ranged from 0.2, 0.5, and 1.0 g/L. Afterwards, the samples were exposed to a ultraviolet irradiation UV ($\lambda=365$ nm) during 6 h with a constant agitation of 100 rpm, obtaining up to a 87% of photodegradation of the organic pollutant. After the nano-photocatalyst process, the multifunctional nanoparticles were removed from the aqueous media by applying a magnetic field. We evaluated the possibility to re-use these nanomaterials observing a 25% decrease of their photocatalytic activity after 5 continuous cycles of photodegradation, suggesting the versatility of the synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanoparticles for the photodegradation of organic pollutants.

Keywords: nanoparticles, magnetite, titanium dioxide, phenol

INTRODUCCIÓN

La bahía de Cartagena representa uno de los afluentes de agua principales de la ciudad, fuente de vida marina y de progreso económico debido al tránsito portuario. Lamentablemente, su relación con la Zona Industrial de Mamonal ha contribuido en gran parte con la problemática ambiental que se está presentando al verter efluentes que no cumplen con los parámetros ambientales establecidos. Esto ha ocasionado la presencia de sustancias contaminantes tales como aceites, amonio, nitrito, fenol, cadmio, cromo, plomo, etc. según un reporte emitido por analistas de la Corporación Autónoma Regional del Canal del Dique (Cardique), de los cuales el fenol es uno de los más nocivos debido a las grandes consecuencias que deja en la salud, como daños gastrointestinales, al corazón, los riñones, el hígado y los pulmones (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades , 1999).

El gobierno de Colombia ha determinado un nivel máximo de concentración de fenol de 0.001 ppm en las descargas permitidas de aguas residuales industriales, valor que contrasta con las altas concentraciones de fenol de hasta 50 ppm detectados en la bahía de Cartagena (Echeverri, 2011), lo que hace relevante la implementación de procesos que permitan la remoción de fenol en las aguas residuales industriales antes de que estas sean vertidas a los afluentes naturales.

Para la eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales, se han estudiado muchos procesos, como los métodos convencionales (Laoufi et al., 2008), tratamientos biológicos (Echeverri, 2011), fotocátalisis (Alvarez & Plucinskib, 2010), adsorción con carbón activado (Akpan & Hammed, 2009), oxidación electroquímica, membranas y oxidación Fotofenton (Asiri et al., 2010), los cuales han sido efectivos, pero presentan problemas como la transferencia de contaminantes de un medio a otro, lentitud en la degradación, pérdida de material valioso como catalizadores (Laoufi et al., 2008), y costos de instalación. Frente a

esto surge la oportunidad de desarrollar diferentes tecnologías que permitan la degradación del fenol de manera satisfactoria.

Los nanomateriales surgen como una nueva alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con distintas sustancias nocivas para la salud y el medio ambiente. Entre estos, las nanopartículas de TiO_2 han generado recientemente gran interés como un método eficaz para fotodegradar contaminantes presentes en el agua utilizando radiación UV. Sin embargo, un serio inconveniente del procedimiento es la dificultad de separar las nanopartículas de la solución acuosa una vez terminado el tratamiento; frente a esto el dióxido de titanio soportado presenta ventajas como la fácil separación del catalizador de los reactivos y productos, menor contaminación del producto por el catalizador y adaptabilidad a un proceso continuo, mientras que el dióxido de titanio a escala nanométrica presenta mejor rendimiento en el proceso debido a una mayor área superficial expuesta a la solución pero requeriría de un paso adicional de microfiltración para su recuperación (Cob, 2002).

La presencia de las nanopartículas en las soluciones genera problemas para el medio ambiente y la salud debido a su compatibilidad con las mucosas y la piel, y buena dispersabilidad en soluciones orgánicas. En un estudio realizado en el centro Jonsson Comprehensive de Cáncer de la UCLA (EEUU) en el año 2009, Schiestl demostró que las nanopartículas de TiO_2 causan daño genético, cromosómico e inflamación e incremento del riesgo de cáncer en los animales. Las nanopartículas se acumulan en diversos órganos debido a que el cuerpo no cuenta con un medio efectivo para eliminarlas y menos que impida su paso debido a su minúsculo tamaño. Por esta razón pueden ir hasta cualquier parte del cuerpo, incluso atravesar células y membranas fácilmente, interfiriendo con los mecanismos del mismo núcleo donde se encuentra el ADN (Schiestl, 2009).

En la presente investigación se estudió la síntesis de un nanomaterial multifuncional compuesto de nanopartículas de dióxido de Titanio (TiO_2) y magnetita para combinar el efecto dual de fotocatalisis y sensibilidad magnética en la fotodegradación de fenol presente en soluciones acuosas. El componente magnético de éste nanomaterial permite su remoción a través de la aplicación de un campo magnético, lo cual facilita su reutilización en posteriores procesos de fotodegradación, contribuyendo así a la economía y eficiencia del proceso. El presente proyecto forma parte del Grupo de investigación Modelación de Partículas y Procesos del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, correspondiente a la línea de investigación de Nanotecnología y se desarrolló en el laboratorio de Ciencia de los Materiales.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas magnéticas mediante el método de coprecipitación y modificarlas con nanopartículas de TiO_2 usando una matriz de sílice para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas magnéticas a partir de cloruros de hierro siguiendo el método de coprecipitación para facilitar la separación de las nanopartículas después del proceso de fotodegradación
- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 usando un solvente natural (extracto de hierba limón) para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas
- Modificar las nanopartículas magnéticas con TiO_2 usando una matriz de sílice para generar el efecto dual fotodegradación-sensibilidad magnética,
- Evaluar la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas usando nanopartículas magnéticas modificadas con TiO_2 para comprobar la efectividad del proceso.

1.3 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El alcance del proyecto es obtener nanopartículas multifuncionales compuestas por dióxido de titanio y magnetita que permitan la fotodegradación de fenol en soluciones sintéticas y posterior separación del nanocompuesto con la aplicación de un campo magnético.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 ESTADO DEL ARTE

A través de los años se ha observado la evolución en los métodos de síntesis de nanopartículas, haciendo más efectivos los procesos. Yaacob I. y Chin A. establecieron la síntesis de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro empleando el método de microemulsión, además adicionaron el procedimiento de Massart's para realizar una posterior comparación en las características de las nanopartículas obtenidas en cada método. En la síntesis mediante microemulsión, la magnetización de las nanopartículas fue superior, mientras que el tamaño fue menor (Yaacob & Chin, 2007).

Con el fin de obtener nanopartículas magnéticas usando diferentes precursores se realizaron estudios usando descomposición térmica donde los resultados obtenidos al haber trabajado con diferentes temperaturas fueron de nanopartículas con diferentes características magnéticas, pero algunas con características similares al trabajo mencionado anteriormente. De ahí la importancia de identificar los parámetros importantes que influyen en el proceso de obtención de la nanopartícula (Amaraa & Margel, 2009).

Muchos métodos han sido reportados para sintetizar nanopartículas pero es el de coprecipitación el más simple y más barato. Sin embargo, este método no produce partículas uniformes a escala nanométrica sin separación adicional. Wu S. *et al.*, plantearon una nueva alternativa de la síntesis por el método de coprecipitación química, asistida por un ultrasonido a partir de la obtención de hierro puro de residuos de hierro mineral. Además de que tiene la ventaja de ser un método amigable con el medio ambiente, el cual generó nanopartículas con conducta super-paramagnética (Wu et al., 2011).

El dióxido de titanio ha sido intensamente investigado como un fotocatalizador y es todavía el más eficiente, más práctico, y más estudiado a pesar de grandes esfuerzos para encontrar materiales fotocatalíticos que superen el TiO_2 , lo que se ha hecho es implementar nuevas técnicas para encontrar sus mejores características. Figgemeier E. *et al.*, prepararon nanopartículas de dióxido de titanio por medio de pirolisis-láser como una ruta de reacción de un solo paso usando como precursor el tetracloruro de titanio, las nanopartículas obtenidas mostraron buenas características como tamaños pequeños que genera mayor área superficial y morfología de nanoclusters atípicos por la presencia de pequeños cristales de rutilo que le dan mayor estabilidad a las nanopartículas, desencadenando un mayor rendimiento fotocatalítico (Figgemeier & Alexandrescu, 2007).

Wetchakun N. y Phanichphant S, trabajaron en el efecto que tiene la temperatura en el grado de transformación del dióxido de titanio a sus formas cristalinas de anatasa-rutilo por medio del método sol-gel el cual consiste en la hidrólisis y condensación del precursor (tetraisopropóxido de titanio) en etanol absoluto usando una membrana de celofán que permite controlar la velocidad de difusión. Además, es importante destacar la ventaja que tiene el precursor frente al tetracloruro de titanio siendo este último poco adecuado para el medio ambiente (Wetchakun & Phanichphant, 2008).

Keswani R.*et al.*, realizaron el estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio pero en este caso mediante el proceso de microemulsión basado en disolver el precursor (tetracloruro de titanio) en una fase orgánica mientras un segundo reactivo (hidróxido de amonio) es agregado a una solución acuosa y finalmente la mezcla de las dos microemulsiones que conducen a la formación de nanopartículas de dióxido de titanio mediante el intercambio intercelular (Keswani et al., 2010).

Una investigación muy prometedora debido a su importancia ambiental ha sido la síntesis de nanopartículas fotocatalíticas usando síntesis biológicas por medio de extractos de plantas que además de ser económicos no genera efectos perjudiciales al medio ambiente. Vásquez M. *et al.*, sintetizaron las nanopartículas usando extracto de la planta de jazmín obteniéndolas con un tamaño entre 100 y 150 nm (Vazquez & Morales, 2004).

Álvarez P. *et al.*, prepararon nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) modificadas con TiO_2 , usando el método de sol-gel y ultrasonido para la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 , y sílice para su modificación; mostrando como buena alternativa su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos en aguas y su fácil separación (Alvarez & Plucinskib, 2010).

A pesar de la variedad de investigaciones que se han realizado, la mayoría de los métodos utilizados para las síntesis de las nanopartículas no son amigables al medio ambiente ya que se utilizan solventes orgánicos con efectos tóxicos, razón por la cual se busca seguir desarrollando métodos que sean benéficos tanto para el hombre como para su entorno natural. En este caso se implementa la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 usando un solvente natural (Extracto de la planta hierba limón) que no tiene efecto negativo alguno sobre el medio ambiente.

2.2 ANTECEDENTES

(Kodama R., 1999) enfocó el estudio de las propiedades de las nanopartículas magnéticas sin desarrollar ninguna aplicación de estas, resaltando la comprensión de las propiedades magnéticas de las partículas a escala nanométrica que es un tema central en los materiales magnéticos. Las nanopartículas magnéticas se utilizan como componente activo de ferrofluidos, cinta de grabación, soporte de disco así como materiales biomédicos y catalizadores. Las propiedades de los materiales compuestos de nanopartículas magnéticas son un resultado tanto de

las propiedades intrínsecas de las partículas como de las interacciones entre partículas.

Con el fin de obtener más información Vásquez M. *et al.*, continuaron con los estudios y experimentación de síntesis de nanopartículas magnéticas usando el método de poliol para diferentes metales como cobalto, níquel, platino y hierro, donde destacaron la importancia de este método para trabajar con el control de las dimensiones, las cuales variaban al agregar agentes de nucleación con respecto al precursor magnético (Vazquez & Morales, 2004).

La investigación y aplicación de las características de las nanopartículas magnéticas empieza con la síntesis de las nanopartículas, donde el principio básico de los materiales nanoestructurados es el de iniciar las reacciones químicas y controlar la nucleación y crecimiento de los productos de la reacción. Lin & Samia, entre varias síntesis químicas desarrollaron dos métodos basados en microemulsión y síntesis organometálica, los cuales ofrecen más flexibilidad en la creación de nanopartículas magnéticas con tamaño, forma, composición y propiedades físicas (Lin & Samia, 2006).

Las partículas finas de óxidos de metales son ampliamente usadas en aplicaciones industriales como catalizadores, cerámicas, pigmentos, y demás. Principalmente se ha propuesto producir partículas de óxidos metálicos como Al_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , y ZrO_2 . De estos óxidos, las nanopartículas de dióxido de titanio son de los materiales más interesantes debido a sus propiedades únicas y su aplicación potencial en industrias como pigmento, catalizador, y fotoconductor (Xu et al., 2005). Ki Do Kim y Hee Taik Kim, realizaron un nuevo método para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 basado en un reactor continuo para controlar la velocidad de la hidrólisis y un tubo para disminuir el tamaño de las partículas donde buscaron explicar cómo el tamaño de las partículas disminuye en este método y encontrar las condiciones óptimas para las nanopartículas (Kim & Kim, 2002).

Wang W. *et al.*, entre todos los diferentes métodos que se empezaron a investigar y aplicar, estudió la pirolisis spray a bajas presiones la cual está basada en que la solución del precursor es atomizada en un reactor donde las gotas deben someterse a evaporación y el soluto precipita con las gotas, las cuales luego son secadas seguido de una termólisis de precipitado a alta temperatura y finalmente su sinterización para las nanopartículas finales presentando ventajas en la producción de partículas con composición y morfología controlada, buena cristalinidad, y una distribución de tamaño uniforme (Wang et al., 2005).

Xu Y. *et al.*, investigaron la manera de cómo aumentar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de dióxido de titanio y descubrieron que al agregar LaO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , generan alta estabilidad térmica lo que hace posible preparar nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa debido a las interacciones entre los sitios de Ti que previenen la transformación de la fase anatasa a la fase rutilo, y además de ello genera nanopartículas con mayor área superficial, menor tamaño y mejor actividad fotocatalítica. Aplicaron el método hidrotérmico en mira de proporcionar una ruta fácil para preparar nanopartículas (TiO_2 modificadas con sílice) uniforme, sin agregados y bien cristalina, las cuales exhibieron mejor actividad fotocatalítica comparadas con las nanopartículas de TiO_2 puro (Xu et al., 2005).

2.3 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

2.3.1 Contaminación con fenol en sistemas acuáticos

El fenol es una sustancia química tóxica monoaromática derivada del benceno, conocido como alcohol monohidroxílico, soluble en agua y en solventes orgánicos como: éter, alcohol y acetona. Se usa en la fabricación de una variedad de productos, como resinas sintéticas, plásticos, reveladores fotográficos, goma, pesticidas y colorantes (Echeverri, 2011). Debido a su amplio uso, el fenol es

considerado un contaminante común de las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas (García J. , 2007).

La presencia de fenoles en corrientes de agua trae consigo consecuencias muy desastrosas para el ecosistema y el ser humano. El fenol al ser producido por la oxidación parcial de benceno, lo convierte en un compuesto tóxico que afecta de manera general la salud del hombre y los animales. En el caso de la ingestión de productos líquidos que contienen fenol puede causar serios daños gastrointestinales e incluso la muerte, la aplicación de fenol concentrado puede causar un daño grave en la piel del hombre, mientras que la exposición breve a altos niveles de fenol produce irritación de las vías respiratorias, espasmos musculares, daños al corazón, los riñones, el hígado y los pulmones. Sin embargo, la exposición a bajas concentraciones de fenol durante tiempos prolongados puede generar los mismos indicios a largo plazo (Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades , 2008). Además, el fenol puede reaccionar con las moléculas de cloro que están presentes en el agua y formar compuestos fenilclorados, los cuales perjudican el hígado y el sistema inmunitario (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades , 1999).

Un ejemplo claro de contaminación con fenol en cuerpos de agua es el que se presenta en la bahía de Cartagena, el cual en los años 2010 - 2011 se ha determinado una concentración de 50 ppm (Echeverri, 2011).

2.3.2 Nanotecnología

La nanotecnología es toda aquella tecnología que se relaciona con nuevos materiales, sistemas y procesos que operan a una escala de 100 nanómetros (nm) o menos, que supone la manipulación de materiales y la creación de estructuras y sistemas a escala de átomos y moléculas, esto es, a nanoescala (Lugo & Rey, 2010). Las propiedades y efectos de las partículas y materiales a nanoescala

difieren considerablemente de las partículas a escala macro con igual composición química como por ejemplo, el oro a escala macro se comporta como un metal mientras que a escala nano es un semiconductor, lo cual permite explorar nuevas aplicaciones para la industria de sensores, electrónica, y salud (Herrera et al., 2008). La posibilidad que tiene la nanotecnología de aplicarse a múltiples sectores permite a las compañías ampliar sus actividades comerciales incursionando en otras industrias y nuevos segmentos de mercado (Lugo & Rey, 2010).

Los recientes avances en nanotecnología ayudan en la modulación de tamaño y forma de nanopartículas y proporcionan diferentes formas de utilización de la aplicación de éstas en el diagnóstico y tratamiento de diversas enfermedades y problemas ambientales, sin embargo pueden ser adaptados para facilitar su aplicación en otros campos.

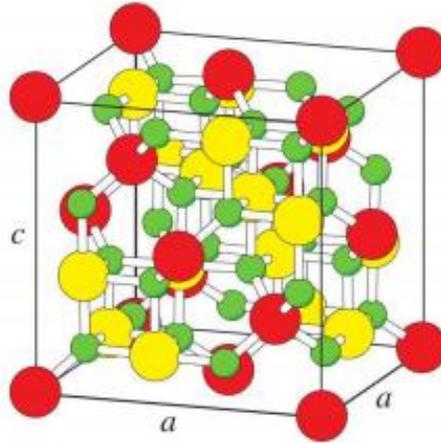
Las características más importantes de los sistemas de nanopartículas en cuanto a los nanomateriales son el tamaño de partícula y distribución de tamaño. Ellos determinan la distribución in vivo, el destino biológico, la toxicidad y la capacidad dirigida de los sistemas de nanopartículas. La ventaja en el uso de las nanopartículas es que tienen una mayor superficie, lo cual resulta en una mayor reactividad química, actividad biológica y comportamiento catalítico, en comparación con las partículas más grandes con igual composición química (Lugo & Rey, 2010). A pesar de estas ventajas, las nanopartículas tienen limitaciones. Por ejemplo, su pequeño tamaño y gran superficie puede conducir a la agregación de partículas- partículas, haciendo difícil el manejo físico de nanopartículas en su forma seca y en líquidos. Esta agregación puede conducir a la pérdida de las propiedades asociadas con la naturaleza de las partículas.

2.3.3 Nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4)

La síntesis de nanopartículas de metal y de óxido de metal ha atraído una atención considerable en ciencias física, química, biológicas, médicas, ópticas, mecánicas y de ingeniería donde nuevas técnicas se están desarrollando para investigar y manipular átomos y moléculas. Nanopartículas de metales y óxidos metálicos tienen un área superficial alta y una alta fracción de átomos, que es responsable de sus fascinantes propiedades tales como la actividad

La magnetita (Fe_3O_4), un óxido de hierro magnético común, tiene una estructura espinela inversa cúbica con oxígeno formando un embalaje cerrado FCC y cationes Fe que ocupan los sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos. Los electrones pueden saltar entre Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos incluso a temperatura ambiente, lo que hace la magnetita un importante medio material metálico. Debido a la atracción dipolar anisotrópico, sin modificarlas nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro tienden a agruparse en grandes grupos y por lo tanto pierden las propiedades específicas asociadas con un solo dominio. Además, la reactividad de las partículas de óxido de hierro se ha demostrado que aumenta en gran medida como sus dimensiones son reducidas y pueden someterse a biodegradación rápida cuando se expone directamente a los sistemas biológicos (Souza & Pereira, 2009).

Figura 1. Estructura espinela inversa cúbica de la magnetita



Fuente: (Souza & Pereira, 2009)

Las propiedades magnéticas de un material dependen de la interacción entre sus momentos de dipolo magnético y un campo magnético externo (Callister, 2003). Los ferrofluidos (suspensión coloidal de nanopartículas magnéticas en un medio solvente) son super paramagnéticos a temperatura ambiente, lo cual significa que presentan fluctuación de su magnetización provocada por cambios térmicos dentro de la muestra como consecuencia de la dirección y magnitud de un campo magnético aplicado. Así, su comportamiento magnético se puede describir a través de la función de Langevin $L(\alpha)$ (Rosensweig, 1985).

$$L \alpha = \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = \frac{M}{M_s} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde M es la magnetización del ferrofluido, M_s es la magnetización de saturación, y el parámetro α representa el equilibrio entre la energía magnética y energía térmica del sistema, la cual puede escribirse como (Rosensweig, 1985):

$$\alpha = \frac{\pi \mu_0 M_d H d^3}{6kT} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde H es el campo magnético aplicado, k es la constante de Boltzmann (JK^{-1}), T es la temperatura del sistema, μ_0 es la permeabilidad del espacio libre (HM^{-1}), M_d

es la magnetización de dominio, y d es el diámetro magnético de la partícula. Los valores asintóticos de la función de Langevin pueden ser analizados para valores pequeños y grandes del parámetro α , a partir de lo cual la función de Langevin puede ser expresada como una función del campo aplicado (Rosensweig, 1985).

$$\text{Camposbajos: } x_0 = \left[\frac{dM}{dH} \right]_{H \rightarrow 0} = \frac{\pi \mu_0 M_d^2 d^3 \phi}{18kT}, \quad \phi = \frac{M_s}{M_d} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$\text{Camposaltos: } M = M_s - \frac{6kT\phi}{\pi \mu_0 d^3} \left(\frac{1}{H} \right) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde ϕ se define como la fracción de volumen del sólido y χ_0 es la susceptibilidad inicial del sistema.

Las propiedades magnéticas de un ferrofluido dependen del tamaño y distribución de las partículas. Callister presentó un método para determinar a partir de la función de Langevin el diámetro D_p de partícula y su desviación geométrica σ_s usando una distribución log normal

$$D_p = \left[\frac{18kT}{\pi \mu_0 M_d} \sqrt{\frac{x_0}{3\phi M_d H_0}} \right]^{1/3} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\sigma_s = \left[\frac{1}{9} \ln \left(\frac{3x_0 H_0}{\phi M_d} \right) \right]^{1/2} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde H_0 es el valor de H cuando $M=0$ en un campo alto y ϕM_d es el intercepto de la curva M vs $1/H$ cuando H tiende a infinito (Callister, 2003).

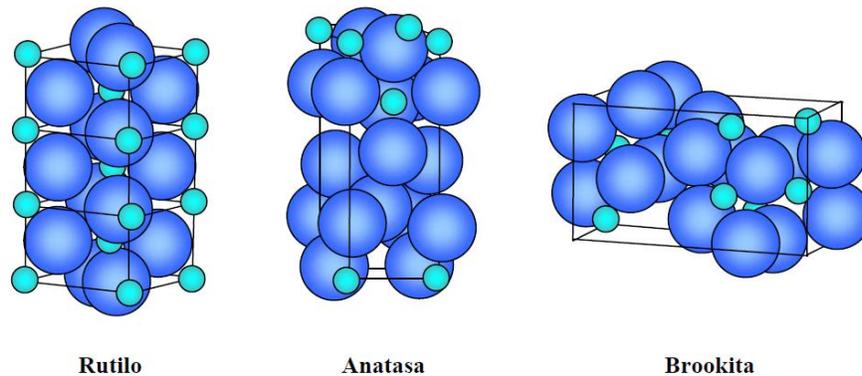
2.3.4 Nanopartículas fotocatalíticas (TiO₂)

Los compuestos de óxidos semiconductores comúnmente utilizados para la eliminación de contaminantes son el ZnO, SnO₂, Fe₂O₃ y TiO₂. El dióxido de titanio es un material conocido y estudiado, debido a la estabilidad en su estructura química lo que le permite ser un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y bases fuerte, biocompatibilidad, propiedades físicas, ópticas y eléctricas. No obstante, el TiO₂ posee una elevada estabilidad termodinámica y ofrece ventajas adicionales como bajo costo, debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante) (Akpan & Hammed, 2009; García D. , 2009).

Las estructuras cristalinas más comunes del dióxido de titanio son: rutilo, anatasa y brookita. Estas estructuras se pueden encontrar bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas y útiles para diversas aplicaciones (García D. , 2009).

A la fase anatasa del dióxido de titanio se le atribuye el alto grado de fotoactividad debido a su alto grado de hidroxilación comparada con las otras fases y además de ello el área superficial es mayor, propiedad que contribuye a eficiencias más altas en los procesos de fotocatalisis (Castro, 2008).

Figura 2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. Las esferas grandes representan los átomos de oxígeno; las pequeñas los átomos de titanio



Fuente: (Satuf, 2006)

Para aplicaciones como la fotocatalisis, el TiO₂ ha sido una perspectiva prometedora dentro del proceso de purificación ambiental, donde el potencial fotocatalítico se sustenta en la presencia de pares hueco-electrón, los cuales presentan un alto poder de oxidación y reducción (García D. , 2009).

Además presenta otros factores importantes como:

- La reacción fotocatalítica se da a temperatura ambiente
- El TiO₂ puede ser activado con radiación menor de 387.5 nm, es insoluble, foto estable y aunque solo utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro UV de la luz solar, ha sido usado para sensibilizar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos (Petro & García, 2011).
- Reacciones fotocatalíticas no sufren los inconvenientes de las reacciones de fotólisis en cuanto a la producción de productos intermedios, porque los contaminantes orgánicos son por lo general completamente mineralizada con sustancias no tóxicas, como el CO₂, HCl y agua.
- La fotocatalisis es barata y se puede apoyar en diversos sustratos tales como, vidrio, fibras de acero inoxidable, materiales inorgánicos, arena, carbón activado (ACS), lo que permite la reutilización continua.

- Los huecos fotogenerados son oxidantes y los electrones fotogenerados reducen lo suficiente como para producir superóxidos desde dioxígenos (Akpan & Hammed, 2009).

Los parámetros de red y algunas aplicaciones de las estructuras cristalinas del dióxido de titanio (TiO_2), se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de las fases del TiO_2

FASE	BROOKITA	ANATASA	RUTILO
Estructura cristalina	Ortorrónica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
Parámetros reticulares (Å)	$a = 5.45580$ $b = 9.18190$ $c = 5.14290$	$a = 3.77700$ $c = 9.50100$	$a = 4.59300$ $c = 2.96100$
Temperatura de estabilidad (°C)	<400°C	300~700°C	500~1200°C
Aplicaciones	Microelectrónica	Fotocatálisis	Pigmentos
		Bactericida	
		Celdas solares	Joyería
		Aislante y dieléctrico	Catalizador

Fuente: (García D. , 2009)

2.3.5 Métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2

Para aplicaciones catalíticas, TiO_2 usualmente se prepara por medios de precipitación (o hidrólisis) usando oxisulfato de titanio, sulfato, o tetracloruro como materiales de inicio. Sin embargo un número de estudios han mostrado que la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de titanio (IV) producen una estabilidad térmica, nanocristalina y capas delgadas libres de contaminantes. Este

acercamiento fue particularmente exitoso cuando se combinó con la técnica de sol-gel o de Langmuir-Blodgett (López, 2009).

Un requisito importante para mejorar su actividad es incrementar el área superficial específica y disminuir el tamaño primario de la partícula del catalizador. Generalmente el TiO_2 es obtenido de minerales o de una solución de sales de titanio o alcóxidos. Las rutas para sintetizar TiO_2 producen usualmente un sólido amorfo de TiO_2 , tipo anatasa o rutilo dependiendo de la ruta y de las condiciones de preparación y de las condiciones experimentales, destacando que la estructura apropiada para trabajar en la fotodegradación es la anatasa debido a su estructura cristalina fotosensible. La transformación de fase de anatasa a la estructura de rutilo toma lugar cuando la temperatura es elevada por lo menos a 450°C (López, 2009).

2.3.6 Solventes naturales

Los nuevos disolventes (denominados “ecológicos”, “limpios” o “verdes”), entre los que destacan los líquidos iónicos, pretenden solucionar los problemas de dispersión al medioambiente y de reciclado que suelen acompañar a los disolventes orgánicos convencionales y que provocan un alto grado de contaminación (Sevilla, 2012). Algunos de los métodos sintéticos comúnmente utilizados son bombardeo iónico, la técnica sol-gel y técnica electroquímica. Sin embargo, estos métodos son costosos, usan altas presiones, alta energía, la separación es difícil y son potencialmente peligrosas. Por lo tanto, el desarrollo de la biosíntesis da confianza, un enfoque favorable al medio ambiente ha añadido mucha importancia debido a su biocompatibilidad, productos ecoamigables, y viabilidad económica a largo plazo, además de evitar efectos adversos durante su aplicación, especialmente en el campo de la medicina. La biosíntesis de las nanopartículas es una especie de enfoque de abajo arriba, donde la ocurrencia de reacción principal es la reducción / oxidación (Sundrajan & Gowri, 2011).

Tabla 2. Solventes naturales que se han usado para sintetizar nanopartículas

NOMBRE DE LA PLANTA	FITOQUÍMICOS	NANOPARTICULAS	TAMAÑOS
Neem	Terpenoides y flavonoides	Plata	10 - 37 nm
Coriandrum (cilantro)	Aceites esenciales (coriandro y borneol), ácidos linoleicos, oleico y ascórbico, hidrocarburos terpénicos y sales minerales	Oro	7 – 58 nm
Ocimummicranthum willd (Ocimumsanctum, albahacamorada)	Aceites esenciales (borneol, cineol, anetol y geraniol), Ácidos orgánicos, proteínas, carbohidratos, minerales, vitaminas, aminoácidos y flavonoides	Plata	6-12 nm
Eclipta próstata (Botoncillo, botón blanco, clavel de pozo, monte negro)	B-myrceno, 3-undecne, neral, geranial, nerol, geranial acetate, juniper camphor	TiO ₂	36 – 68 nm
Jazmín	acetato de bencillo, lináloe, alcohol bencílico, indo, benzoato de bencilo, cis-jasmona, geraniol, antranilato de metilo y cantidades traza de cresol, farnesol, cis-3-hexenilo benzoato, eugenol, nerol, ceosol, ácido benzoico, benzaldehído, y terpinol, enrolado, isohytol, fitol	TiO ₂	100-150nm.

Fuente: Elaborada en la presente investigación

2.3.7 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por el fotocatalizador heterogéneo, que por lo general es un semiconductor de banda ancha. Cuando el fotocatalizador se encuentra lo suficientemente excitado, comienzan a darse las reacciones de oxidación entre él y la solución, las cuales terminan por destruir o mineralizar los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Domenech & Litter, 2001).

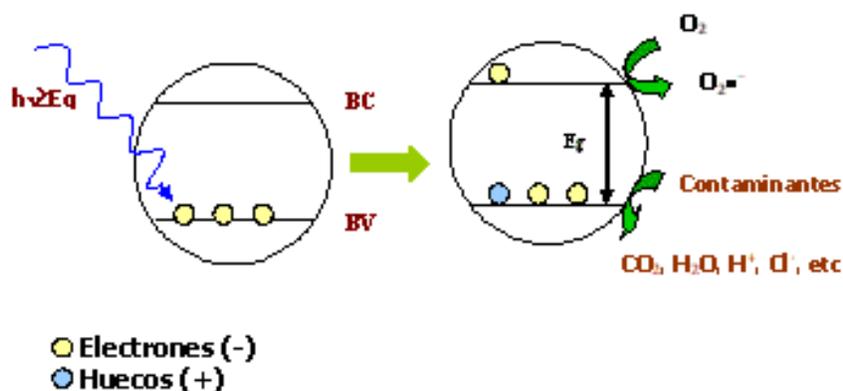
La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa, de manera que éste (semiconductor) es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Un sistema fotocatalítico consiste en partículas del fotocatalizador suspendidas en un disolvente, casi siempre agua, que cuando se exponen a la radiación solar o luz artificial se fotoactivan, provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación.

Un semiconductor contiene una banda de valencia completa de electrones y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos. Cuando un semiconductor se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor al valor de su "gap" de energía E_g (energía que se necesita para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción), el semiconductor absorbe fotones, lo que se traduce en una excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (fotoelectrones). El cruce energético entre ambas bandas es lo que se denomina energía de banda prohibida, dejando en la banda de valencia huecos (fotohuecos). Algunos de estos pares electrón-hueco fotogenerados, migran hacia la superficie del sólido (Fig. 3), donde inician reacciones de óxido-reducción con las especies adsorbidas (Lukaski & Muggli, 2003).

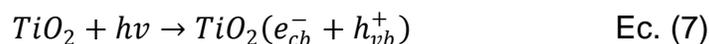
Figura 3. Esquema del proceso de generación del par electrón-hueco en una partícula de un semiconductor.



Fuente: (Lukaski & Muggli, 2003)

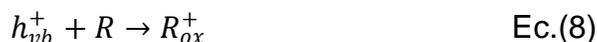
En reacciones en medio acuoso, se encuentran presentes agua, oxígeno molecular, los contaminantes, entre otras especies. Bajo estas condiciones, los electrones se transfieren a las moléculasceptoras (**A**) mientras que un fotohueco positivo es transferido a una moléculadonadora (**D**) (Bahneman & Robertson, 2003).

El mecanismo de fotodegradación de fenol involucra la interacción entre el material fotocatalizador y la radiación UV, generando “huecos de pares de electrones” en la superficie del semiconductor cargados eléctricamente, los cuales reaccionan con las sustancias orgánicas y con el agua. La iluminación con energía irradiada es más grande que la energía del ancho de banda (E_{gb}) del semiconductor generando huecos en la banda de valencia (h_{vb}^+) y electrones en la capa de conducción (e_{cb}^-), lo que se muestra en la siguiente ecuación (López et al., 2011):

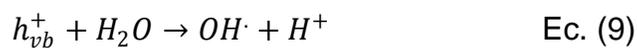


Debido a esta característica energética, el TiO_2 en forma anatasa sólo puede ser activado por luz ultravioleta a longitudes de onda menores a 400 nm. Los huecos

fotogenerados en la banda de valencia (h_{vb}^+) y los electrones de la banda de conducción (e_{cb}^-), pueden recombinarse para liberar calor o dirigirse por vías separadas hacia la superficie del TiO_2 , en donde pueden reaccionar con las especies adsorbidas (compuestos orgánicos) en la superficie del catalizador como se observa a continuación:

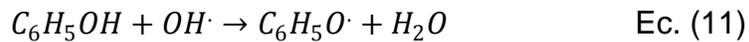


También puede ocurrir la generación de radicales libre de acuerdo a las reacciones mostradas en las siguientes ecuaciones(López et al., 2011):



Durante la oxidación del agua o de los iones de hidróxido realizada por el “agujero” en la capa de valencia (h_{vb}^+) se pueden generar radicales hidroxilo ($OH\cdot$). La banda de conducción de electrones (e_{cb}^-) puede reaccionar con el oxígeno molecular para formar radicales en forma de aniones de superóxido, O_2^- los cuales pueden ser el punto inicial para otro tipo de reacciones. En un primer caso, se generan mecanismos de reacción de tipo redox, mediante los cuales se oxidan directamente los compuestos de tipo orgánico sobre la superficie del semiconductor. En el segundo caso, la reacción de ruptura del agua forma radicales $OH\cdot$. En caso de no ser posible la degradación total de los contaminantes, al menos se logra un cambio estructural de las sustancias, ayudando a que se vuelvan aptas para un tratamiento posterior o lograr la disminución de la toxicidad de los efluentes por medio de oxidaciones parciales.

El mecanismo de reacción de fenol involucra la activación de la molécula de fenol con los radicales $OH\cdot$. El primer paso comprende el ataque electrofílico de los radicales hidroxilos a la molécula de fenol, para formar un radical fenoxi adsorbido:



Además de los procesos llevados a cabo con el radical $OH\cdot$, también se toman en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los huecos fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador o con otro tipo de radicales como $O_2\cdot$; procesos que, aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interfase entre el semiconductor y el fluido.

Así, el radical fenoxi también puede ser oxidado directamente en la superficie del catalizador de TiO_2 formando un catión fenoxio:



En el primer caso, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultan en la formación de hidroquinona o catecol, mientras que en el segundo caso los mismos subproductos pueden generarse si existe hidrólisis del catión fenoxio. Los subproductos finales son ácidos carboxílicos, y en caso de llevarse a cabo la oxidación completa, CO_2 y agua (López et al., 2011).

2.3.7.1 Variables que influyen en el proceso de fotocátalisis

Existen un número de parámetros que influyen de manera cualitativa y cuantitativa en el proceso oxidación-reducción fotocatalizado, y que como consecuencia resultan determinantes en la eficiencia global del proceso (Blanco et al., 2001). Los más relevantes son los siguientes:

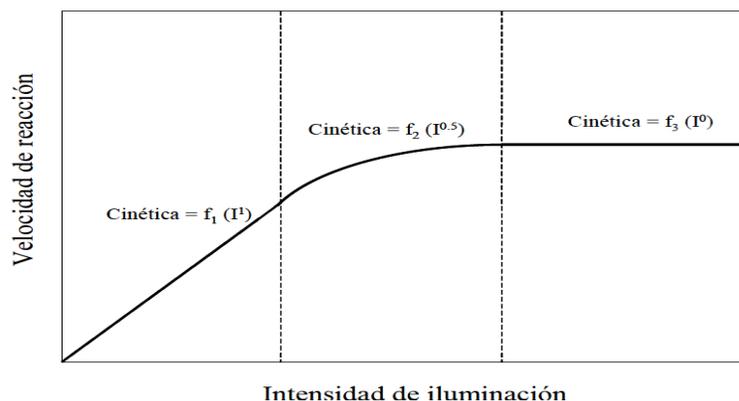
- ❖ **Sistema reactivo:** El efecto del pH en la fotodegradación de contaminantes se determina de forma experimental, siendo favorable la fotocátalisis en medio ácido la mayoría de las veces, aunque en algunos casos, la degradación es más eficiente en medio alcalino como ocurre con ciertos compuestos orgánicos.

Estudios llevados a cabo sobre este tema han demostrado que el proceso fotocatalítico es potenciado con la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ya que este acelera la mineralización con respecto al oxígeno. Además, el H_2O_2 se muestra muy sensible a las longitudes de onda UV más cortas (290-320 nm) generando radicales hidroxilo de forma directa, por lo que potencializa la acción fotocatalítica en ésta parte de la radiación.

Además del reactivo que se esté tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Podría ser el caso del disolvente, productos intermedios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio (Petro & García, 2011).

- ❖ **Fuente radiante:** La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierto valor específico para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco (Petro & García, 2011). La Figura 4 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación (Red CYTED, 2001).

Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación



Fuente: (Red CYTED, 2001)

- ❖ **Características del catalizador:** En general, son características ventajosas para un fotocatalizador: una alta área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Las propiedades superficiales del catalizador alteran la densidad de producción superficial de radicales libres hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes (Petro & García, 2011).
- ❖ **Temperatura:** En cuanto a la temperatura se puede decir que su influencia en la velocidad de reacciones fotocatalíticas es poco significativa (Petro & García, 2011).
- ❖ **Naturaleza y concentración del contaminante:** A medida que el proceso de oxidación transcurre, la cantidad de partículas de TiO_2 que estarán en reacción será menor mientras que el contaminante se descompone, cuando se alcanza una descomposición total, la velocidad de degradación es cero y la velocidad fotocatalítica disminuirá sin llegar a ser nula (Petro & García, 2011).

3. METODOLOGÍA

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

La presente investigación es cuantitativa de tipo experimental, donde se evaluó el efecto de la concentración de nanopartículas de dióxido de titanio (0.1 y 0.3 g) en la modificación y la concentración de nanopartículas modificadas (0.2, 0.5 y 1 g) en el proceso de fotodegradación de fenol en soluciones acuosas, con el fin de escoger la concentración que generó un mayor porcentaje de degradación del contaminante.

Las síntesis de nanopartículas, su posterior modificación y las pruebas experimentales se realizaron en el Laboratorio Ciencias de los materiales del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, Sede Piedra de Bolívar, durante un tiempo de 9 meses a partir de Agosto de 2012.

3.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.2.1 Fuentes de información primaria

Las fuentes primarias de éste proyecto fueron los datos obtenidos de los ensayos experimentales realizados en el espectrofotómetro UV-Vis, ubicado en el laboratorio de Ciencias de los materiales de la Universidad de Cartagena. Estos datos mostraron la disminución de la concentración de fenol en las soluciones acuosas tras la adición de los nanocompuestos sintetizados, permitiendo escoger la concentración de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ que tuvo mayor rendimiento en el proceso de fotodegradación y finalmente determinar los ciclos de utilidad de las nanopartículas.

En adición, se caracterizó la estructura cristalina y tamaño de las nanopartículas de dióxido de titanio, a través de mediciones de difracción de rayos-X, para lo cual se envió una muestra de las nanopartículas sintetizadas al laboratorio de materiales de la Universidad Nacional. También se enviaron muestras del extracto de hierba limón y de las nanopartículas sintetizadas de magnetita y dióxido de titanio al laboratorio de investigación *NanoMaterials Processing Laboratory* de la Universidad de Puerto Rico, recinto Mayagüez, para determinar estructura química, tamaño hidrodinámico y propiedades magnéticas de las nanopartículas a través de mediciones con los equipos Fourier Transform Infrared (FTIR), Dynamic Light Scattering (DLS) y Vibration Sample Magnetometer (VSM), respectivamente. Además, se usó el equipo Scanning Electron Microscope (SEM) para determinar el tamaño de las nanopartículas de dióxido de titanio, para lo cual se envió una muestra de estas nanopartículas al laboratorio de materiales de la Universidad de Antioquia.

3.2.2 Fuentes de información secundaria

Las fuentes secundarias de éste proyecto fueron los artículos de revistas indexadas bajados de internet a través de la base de datos de la Universidad de Cartagena. Entre los principales sitios web consultados en esta base de datos se destacan: Science direct, American Chemical Society (ACS), Scielo, etc., de donde se tomaron los valores de las variables intervinientes en el proceso de síntesis de nanopartículas fotocatalíticas y en el proceso de fotodegradación como tiempo de exposición a radiación UV, pH, y temperatura.

3.3 VARIABLES

3.3.1 Variable dependiente

La concentración de fenol que se midió en cada una de las muestras de solución acuosa es la variable dependiente debido a que se ve afectada directamente por la concentración de nanopartículas en el proceso de fotodegradación de fenol.

3.3.2 Variable independiente

La concentración de nanopartículas, se trabajó en tres niveles de variación y las cantidades se fijaron de acuerdo a la literatura. Debido a que la variable manipulada se considera como variable independiente, en ésta investigación la variable independiente es la concentración de nanopartículas modificadas en la solución acuosa.

3.3.3 Variable interviniente

Las variables que intervienen directamente en el proceso de fotodegradación y que también se podrían tomar como independientes pero por razones económicas se establecieron como constantes fueron: temperatura de síntesis, pH, longitud de onda de la lámpara UV-Vis y el tiempo de exposición.

Tabla 3. Tipos de variable que influyen en el proceso de fotodegradación de fenol en soluciones acuosas.

Tipo de Variable	Nombre	Definición	Unidad
Dependiente	Concentración de fenol	Fenol presente en la solución acuosa antes y después del proceso de fotodegradación	[mg/L]
Independiente	Concentración de nanopartículas	Cantidad de nanopartículas que se le agregan a la solución de fenol	g
Intervinientes	Temperatura	Energía térmica que presenta la solución durante el proceso de fotodegradación	°C
	pH	Concentración de iones hidronio presente en la solución acuosa	Unidades de pH
	Longitud de onda de la Lámpara uv-vis	Distancia a lo largo de la dirección de propagación de la luz entre dos puntos con la misma fase.	nm
	Tiempo de exposición	Periodo de fotodegradación del contaminante	h

Fuente: Elaborada en la presente investigación

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

En la presente investigación se realizó un diseño experimental multi-factor, el cual estimó los efectos de 2 factores continuos: concentración de nanopartículas de TiO_2 usadas para modificar las nanopartículas magnéticas, la cual se trabajó en dos niveles, y concentración del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ usado durante el proceso de fotodegradación, el cual se trabajó bajo tres niveles. El diseño es un factorial estándar que consiste en todas las combinaciones de los niveles de los factores. Hay un total de 6 corridas en el diseño. No hay grados de libertad disponibles para estimar el error experimental, por lo tanto, el programa estadístico Statgraphics Centurion XV.11 no será capaz de hacer ninguna prueba estadística a los resultados.

Las Tablas 4 y 5 muestran el diseño experimental y las diferentes formulaciones generadas para el desarrollo del presente proyecto, a partir de las cuales se escogió la mejor combinación con respecto a los porcentajes de fotodegradación obtenidos y la concentración de nanocompuestos utilizados.

Tabla 4. Diseño Experimental arrojado por Statgraphics Centurion XV.II

Factor	Nombre del Factor	Niveles
A	Concentración de nanopartículas de TiO ₂ en la modificación de las nanopartículas magnéticas	0.1 g
		0.3 g
B	Concentración de nanopartículas modificadas (Fe ₃ O ₄ /TiO ₂) en el proceso de fotodegradación de fenol	0.2 g/L
		0.5 g/L
		1 g/L

Fuente: Statgraphics Centurion XV.II

Tabla 5. Formulaciones desarrolladas arrojadas por Statgraphics Centurion XV.II

Número de la Formula	Factor	
	A (g)	B (g/L)
1	0.1	0.2
2	0.1	0.5
3	0.1	1
4	0.3	0.2
5	0.3	0.5
6	0.3	1

Fuente: Statgraphics Centurion XV.II

3.5 PROCEDIMIENTO

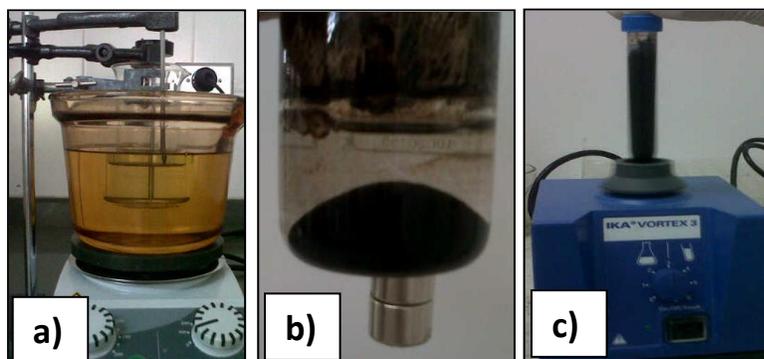
3.5.1 Síntesis de nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe₃O₄) se sintetizaron utilizando el método de coprecipitación a partir de una solución acuosa de cloruro férrico

[0.36M] y cloruro ferroso [0.18M] (Herrera et al.,2008). Esta mezcla se calentó hasta 70°C y luego se adicionó rápidamente 9 mL de hidróxido de amonio observándose una coloración negra indicativo de la formación de magnetita. La síntesis se llevó hasta 80°C y se mantuvo en el rango de temperatura 80-85°C durante 1 hora con agitación continua de 100 rpm, agregando cada 13 minutos 2 ml de agua destilada y cada 15 minutos 2 ml de hidróxido de amonio.

Después de enfriar a temperatura ambiente, las nanopartículas se lavaron con agua destilada y seguidamente se suspendieron en 72 mL de ácido nítrico [2M] para peptizarlas o adicionarles cargas electrostáticas superficiales haciendo uso del mezclador por vibración Vórtex por un tiempo aproximado de 30 minutos. Para finalizar, las nanopartículas se separaron por centrifugación a 1500 rpm durante 30 minutos y se llevaron al horno donde se secaron hasta obtener una sustancia negra con consistencia gomosa.

Figura 5. Síntesis de nanopartículas de magnetita usando el método de coprecipitación: a) montaje del set de laboratorio usado para la síntesis, b) demostración de la sensibilidad magnética exhibida por las nanopartículas de magnetita por aplicación de un campo magnético directo, y c) peptización de las nanopartículas con ácido nítrico 2M usando el mezclador Vórtex



Fuente: Elaborada en la presente investigación

3.5.2 Extracción del solvente natural y síntesis de nanopartículas de TiO₂

La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) se realizó a partir de la reducción de isopropóxido de titanio utilizando un extracto obtenido de hojas de hierba limón permitiendo de esta manera, la formación de las nanopartículas sin la generación de desperdicios orgánicos tóxicos.

El proceso de obtención del extracto se hizo por medio acuoso donde se mezclaron 100 g de hierba limón previamente tratada (lavada, secada y triturada) con 500 mL de agua destilada, seguidamente se colocó la mezcla en la plancha térmica a 500 rpm y 86°C hasta que alcanzó el punto de ebullición, a partir del cual se contabilizaron 20 minutos para retirar el beaker de la plancha. El extracto se filtró usando papel filtro y finalmente se concentró por medio de evaporación hasta obtener 50 mL del solvente natural, como se ilustra en la Figura 6.

Figura 6. Montaje en el laboratorio para extracción del solvente de hierba limón

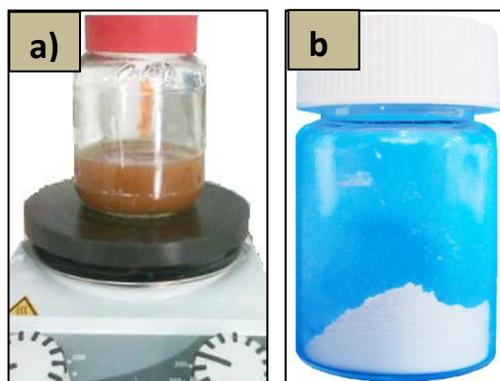


Fuente: Elaborada en la presente investigación

Para la síntesis de las nanopartículas de TiO₂, se preparó primero una solución de agente precursor de isopropóxido de titanio al 5mM utilizando agitación magnética durante 12 h a 175 rpm. Luego, a 85 ml de la solución de agente precursor se le adicionó 15 mL del extracto de hierba limón y se dejó en agitación a 175 rpm durante 24 h a temperatura ambiente. Después, las nanopartículas fueron

separadas por centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos, se lavaron con agua destilada, se centrifugaron bajo las mismas condiciones, y finalmente se lavaron con etanol para retirar impurezas dejándolas secar a temperatura ambiente. Para finalizar, las nanopartículas se calcinaron a 550°C durante 3 horas en una mufla con el propósito de obtener la estructura cristalina con mayor porcentaje de fase anatasa, por lo cual el calentamiento se graduó 1°C cada 1.5 minutos hasta llegar a 360°C, a partir de allí se aumentó 1°C cada 3 minutos hasta llegar a la temperatura de 550°C. La Figura 7 ilustra el procedimiento seguido en la síntesis de las nanopartículas y una fotografía de las nanopartículas obtenidas después de la calcinación.

Figura 7. Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio: a) montaje en el laboratorio para síntesis de las nanopartículas de TiO₂ usando el extracto de planta de hierba limón ,y b) imagen de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas después de la calcinación.



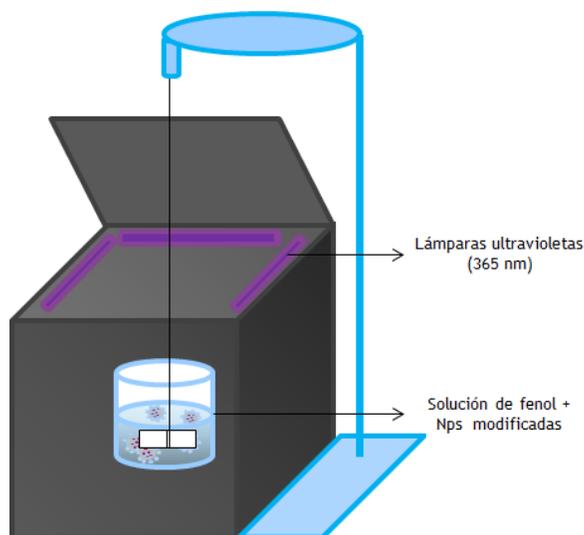
Fuente: Elaborada en la presente investigación

3.5.3 Fotólisis

La prueba de fotodegradación de fenol sin adición de nanopartículas de TiO₂ se realizó con el fin de analizar si éste contaminante es sensible a fotodegradarse por sí sólo en presencia de la radiación ultravioleta UV. Para ello, se tomó una

muestra de 125 mL de solución de fenol preparada con una concentración de 50 ppm y se colocó en la cámara para radiación UV durante un tiempo de 6 horas con agitación constante a 100 rpm. Esta cámara está conformada por una caja negra y 4 lámparas fluorescentes de 6 W con longitud de onda de 365 nm (Introducción a las fuentes de luz, 2009) y un motor de agitación incorporado en la parte superior como se indica en la Figura 8. Transcurridas las 6 horas, se tomó una muestra de 3 mL y se llevó al espectrofotómetro UV-Vis para medir su porcentaje de fotodegradación y determinar así el efecto que se espera tener una vez se adicionen los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados.

Figura 8. Esquema de la cámara de radiación ultra violeta UV usada para realizar las pruebas de fotodegradación. Vista interna del arreglo de lámparas y reactor para fotodegradación.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

3.5.3.1 Cálculo del Porcentaje de fotodegradación

El porcentaje de fotodegradación obtenido una vez aplicada la radiación ultravioleta UV se determinó usando la ecuación (13).

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_{\text{fenol},i} - C_{\text{fenol},f}}{C_{\text{fenol},i}} * 100 \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde,

$C_{fenol,i}$ = *Concentración de fenol Inicial*

$C_{fenol,f}$ = *Concentración de fenol Final*

3.5.4 Prueba preliminar de fotodegradación de las nanopartículas de TiO₂

Con el fin de comprobar si las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas tienen la característica de fotosensibilidad requerida para fotodegradar el fenol, se realizó una prueba de fotodegradación de estas nanopartículas adicionadas a una solución de fenol 125 ml preparada al 50 ppm y pH 3.0, utilizando para esto la cámara de radiación UV. Para esta prueba se adicionaron las nanopartículas sintetizadas de TiO₂ en concentraciones de 0.2, 0.5, y 1.0 g/L y se llevaron a la cámara UV por 6 horas con agitación mecánica a 100 rpm y pH 3.0.

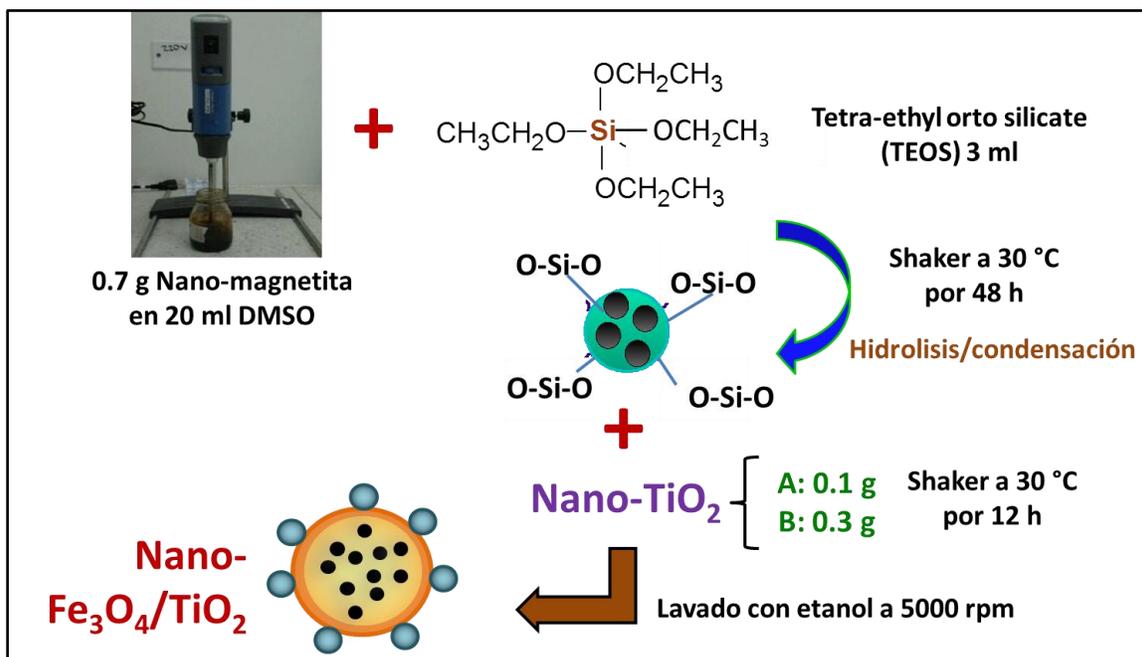
3.5.5 Modificación de las nanopartículas magnéticas con nanopartículas de TiO₂ usando una matriz de sílice

Para modificar las nanopartículas de magnetita con las nanopartículas sintetizadas de dióxido de titanio, se preparó primero una suspensión con 0.7 g de las nanopartículas de magnetita suspendidas en 20 mL del solvente orgánico dimetilsulfoxido (DMSO) y se dejaron en el shaker durante 19 h a 120 rpm, luego se llevó al ultrasonido usando el equipo Ultraturrax durante 2 h a 8000 rpm con el fin de desintegrar los aglomerados de nanopartículas y facilitar su suspensión. Después de esto, se agregaron 3 mL del reactivo químico tetra-etil-orto-silicato (TEOS) y se dejó en agitación mecánica a 100 rpm en el Shakerpor 48 h a temperatura ambiente. Durante éste procedimiento, las moléculas de TEOS se hidrolizan y condensan alrededor de la superficie de las nanopartículas magnéticas formando redes de enlaces de poli-siloxanos (Si-O) quedando así las nanopartículas encapsuladas en una matriz de sílice (Herrera & Rinaldi, 2008). Al

finalizar el proceso de encapsulación de las nanopartículas de magnetita con la matriz de poli-siloxanos, las nanopartículas modificadas se precipitaron por centrifugación y se suspendieron en el solvente DMSO al 1% p/v usando un baño de ultrasonido.

Para obtener nanopartículas multifuncionales fotocatalíticas/magnéticas y analizar el efecto que tiene la cantidad de las nanopartículas de TiO_2 en el proceso de fotodegradación del contaminante, se procedió a agregar las cantidades de 0.1 y 0.3 g de las nanopartículas sintetizadas de dióxido de titanio a la suspensión de nanopartículas magnéticas encapsuladas en la matriz de sílice y suspendidas en el DMSO. Después, la funcionalización se llevó a cabo con agitación mecánica por un periodo de 12 h, luego de lo cual el nanomaterial multifuncional ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) se separó por centrifugación a 5000 rpm durante 15 min, se lavó con etanol y usando un magneto se retiraron las nanopartículas de la solución (Herrera & Rinaldi, 2008). La Figura 9 presenta un esquema general de los diferentes procesos realizados para obtener los nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Figura 9. Procedimiento de modificación de las nanopartículas de magnetita (●) con nanopartículas de dióxido de titanio (●) para obtener nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$



Fuente: Elaborada en la presente investigación

3.5.6 Evaluación de la fotodegradación de fenol usando el nanocompuesto sintetizado $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para las pruebas de fotodegradación usando los nanocompuestos sintetizados de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ se trabajó adicionando los nanocompuestos con tres niveles de concentración: 0.2, 0.5 y 1.0 g/L a 125 ml de una solución sintética de fenol preparada a 50 ppm y pH 3.0, llevándose estas muestras a la cámara UV por un tiempo de exposición fijo de 6 horas y 100 rpm. Una vez determinado el máximo porcentaje de fotodegradación, se seleccionó la mejor concentración de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con la cual se obtuvo la mejor degradación del fenol y se procedió a probar si su capacidad fotocatalítica puede disminuir después de varios ciclos continuos de fotodegradación. Para esto, terminado cada ciclo se empleó un magneto en la parte inferior del recipiente para mantener las

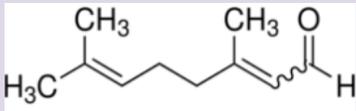
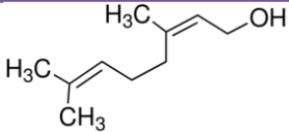
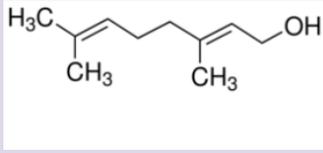
nanopartículas unidas y separarlas de la solución tratada. Luego se procedió a dispersar nuevamente éste nanomaterial en una nueva solución acuosa de fenol y se determinó realizando 5 ciclos continuos de fotodegradación la actividad fotocatalítica del nanocompuesto. Al finalizar cada ciclo de fotodegradación, las nanopartículas se lavaron 3 veces: primero con 20 ml de agua destilada y luego con 10 ml de etanol para remover cualquier traza de componentes adsorbidos durante el proceso y que esto no afectara la lectura en el espectrofotómetro de UV-Vis (Castro, 2008).

4. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS QUÍMICOS FUNCIONALES PRESENTES EN EL EXTRACTO DE LA PLANTA HIERBA-LIMÓN

La planta de hierba limón está formada por una variedad de compuestos químicos con mayor predominancia de terpenos asociados a aldehídos, alcoholes y cetonas (Sundrajan & Gowri, 2011). En la Tabla 6 se observan los compuestos químicos predominantes en el extracto de la planta hierba limón, donde se refleja mayor composición de éstos con respecto a otros compuestos presentes (Tajidin et al., 2012). Además, se muestra la estructura de los componentes, los grupos funcionales que predominan en cada uno y su respectiva absorción.

Tabla 6. Rangos de absorción de fitoquímicos presentes en el extracto de hierba limón

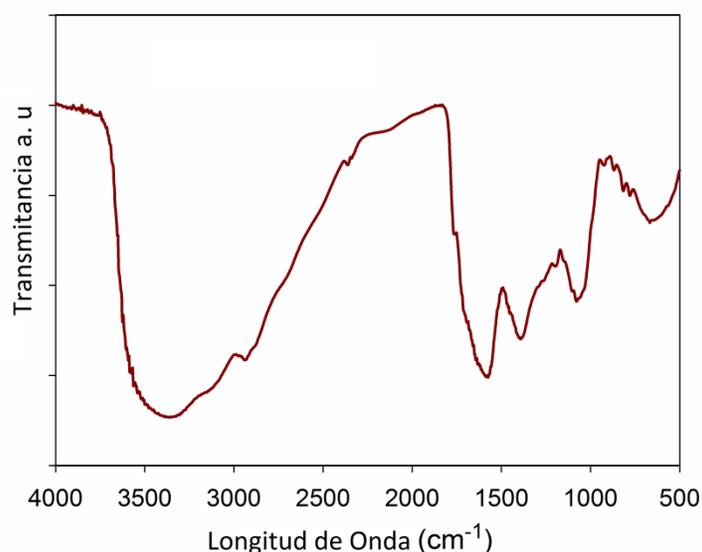
COMPONENTES	ESTRUCTURA	GRUPO FUNCIONAL	ABSORCIÓN (nm ⁻¹)
Citral (Geranial, neral)		CH ₃	2850-2960
		RCHO	1720-1740
		C=C	1650-1670
Nerol		CH ₃	2850-2960
		OH	3400-3640
		C=C	1650-1670
Geraniol		CH ₃	2850-2960
		OH	3400-3640
		C=C	1650-1670

Fuente: Elaborada en la presente investigación

Para garantizar la formación de dióxido de titanio en la síntesis, es necesario que el extracto de hierba limón presente ciertos fitoquímicos que garanticen la reducción del precursor, razón por la cual se realizó su caracterización con

espectroscopía de infrarrojos FTIR. La Figura 10 muestra estos resultados, donde se observan bandas en los picos 3400, 2950, 1768, 1592, y 1083 cm^{-1} , características de los grupos funcionales OH, CH_3 , C=O, anillo aromático, y C-O, respectivamente, por lo cual se puede inferir la presencia de las sustancias citral (geranial), nerol, y geraniol, en el extracto obtenido de la planta hierba limón, estando estos grupos asociados principalmente a los fotoquímicos terpenos, aldehídos, alcoholes, y cetonas (McMurry, 2008). La Tabla 7 presenta un resumen de los resultados obtenidos con el FTIR. En adición, el Anexo A presenta información relevante al análisis realizado para la medición del FTIR.

Figura 10. Grafico del espectro de FTIR del extracto obtenido de la planta hierba limón.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

Tabla 7. Datos leídos de los picos obtenidos en el análisis FTIR

Numero de onda	Grupo funcional
1083	C-O
1592	ANILLO AROMATICO
1768	C=O
2950	CH_3
3400	OH

Fuente: Elaborada en la presente investigación

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL TAMAÑO Y PROPIEDADES DE LAS NANOPARTICULAS SINTETIZADAS

4.2.1 Nanopartículas de magnetita.

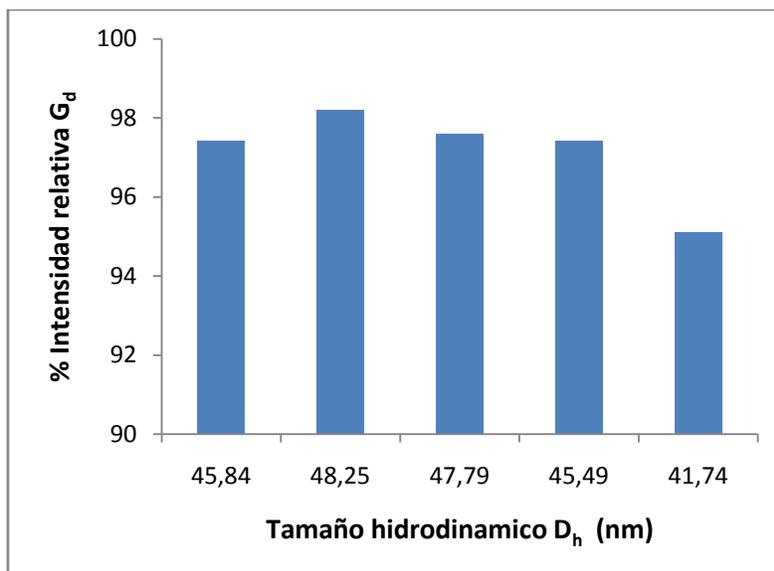
El tamaño hidrodinámico de estas nanopartículas se determinó por mediciones de dispersión de luz dinámica (DLS por sus siglas en inglés), para lo cual se suspendió una muestra de las nanopartículas sintetizadas en el solvente DMSO y se procedió a leer en el equipo cinco muestras aleatorias de esta suspensión. El tamaño hidrodinámico y la desviación estándar de las nanopartículas sintetizadas se determinó aplicando las siguientes ecuaciones:

$$D_h = \frac{\sum DG_d}{\sum G_d} \quad \text{Ec. (14)}$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum(G_d(D_h - D)^2)}{\sum G_d} \right]^{0.5} \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde D_h es el tamaño hidrodinámico, D es el tamaño medido con el equipo, G_d es el porcentaje de intensidad relativa de la medición, y σ es la desviación estándar de la medición. Con los datos reportados en la Figura 11 y las ecuaciones 14 y 15 se determinó un tamaño hidrodinámico de 45.8 ± 2.3 nm para las nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de coprecipitación.

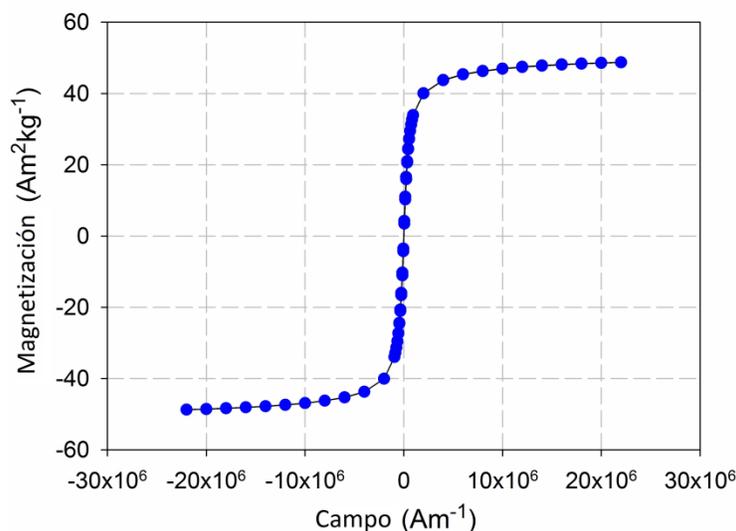
Figura 11. Mediciones del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de magnetita suspendidas en DMSO.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

Para determinar las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas, se analizó una muestra en el equipo Vibration Sample Magneto meter VSM-7400 obteniendo la respuesta de magnetización de equilibrio como función del campo aplicado, la cual se presenta en la Figura 12. A partir de ésta gráfica se observa que las nanopartículas sintetizadas presentan una magnetización de saturación de 48 emu/g. Usando la información presentada en la gráfica se determinó utilizando la función de Langevin a campos bajos y altos y las ecuaciones 5 y 6 un tamaño de partícula de 4 ± 0.3 nm. Este tamaño representa el tamaño del núcleo magnético de las nanopartículas. Debido a que la lectura de tamaño hidrodinámico fue de 45.8 ± 2.3 nm, podemos inferir que las nanopartículas sintetizadas están arregladas en pequeños clusters o aglomerados con tamaño ~ 45 nm, los cuales están constituidos por pequeñas nanopartículas de ~ 4 nm. Esto puede deberse al método empleado para sintetizar las nanopartículas de magnetita, ya que en el mismo no hay forma de controlar el tamaño y distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas (Herrera & Rinaldi, 2008).

Figura 12. Respuesta de la magnetización de equilibrio de las nanopartículas de magnetita como función del campo magnético aplicado.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

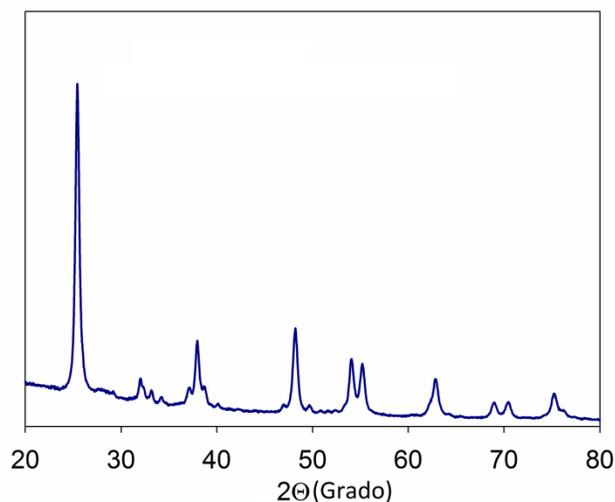
4.2.2 Nanopartículas de dióxido de titanio.

El tamaño, estructura cristalina, y composición de las nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas usando el extracto de la planta hierba limón se determinó a través de las técnicas de difracción de rayos-X y el microscopio de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés).

La figura 13 muestra el patrón de difracción de rayos-X obtenido luego de calcinar las nanopartículas de dióxido de titanio durante 3 h a 550°C, observándose picos característicos de la fase cristalina anatasa en los ángulos: 25.4°, 37.05°, 37.96°, 48.21°, 54.03°, 55.23°, 62.82°, 70.3°, 75.3° y 82.97° (Bagheri et al., 2012), atribuido cada uno a los índices de Miller $[hkl]$ 101,103, 004, 200, 105, 211, 204, 220, 215 y 224, respectivamente, reflejando la cristalinidad y la fase sensible a la luz UV requerida en la presente investigación. En adición, se puede indicar que algo de la fase cristalina rutilo se encuentra presente en la muestra, ya que sólo se

observó un pico característico de ésta fase en el ángulo 68.88° con un índice de Miller $[hkl]$ de 116.

Figura 13. Patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 550°C



Fuente: Elaborada en la presente investigación.

A partir de la información presentada en la Figura 13 y los parámetros usados en el análisis de la muestra se puede determinar el tamaño de cristal de las nanopartículas sintetizadas usando la fórmula de Scherrer (Rajakumar et al., 2012):

$$d = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde d es el diámetro de la nanopartícula, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos X (1.45 \AA), y β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. En el Anexo B se presenta información adicional referente a los parámetros usados en la lectura realizada en el equipo de difracción de rayos-X y metodología de análisis. Usando la ecuación 16 y la información presentada en la Figura 13 se determinó un tamaño cristalino

promedio de 19 ± 4 nm. La Tabla 8 presenta un resumen de los cálculos realizados.

Tabla 8. Cálculo del tamaño cristalino de las nanopartículas de TiO₂ usando la Ecuación de Scherrer y el patrón de difracción de rayos-X

Tamaño nanopartículas		
Angulo 2θ	Tamaño (nm)	Indices de miller
25.4	16.3	101
37.0	26.9	103
37.9	21.0	004
48.2	16.5	200
54.0	19.9	105
55.2	22.7	211
62.8	13.1	204
68.8	19.3	116
70.3	15.4	220
75.3	20.1	215
82.9	13.4	224
Tamaño Promedio	19 nm	
Desviación Estándar	4.2	

Fuente: Elaborada en la presente investigación

El tamaño de las nanopartículas es un parámetro importante para la fotocatalisis heterogénea debido a su impacto directo en el área superficial específica del catalizador. Al disminuir el tamaño, se aumenta el número de sitios activos en la superficie del cristal lo cual mejora el proceso de absorción aumentando las reacciones de fotodegradación y generando una alta eficiencia en el proceso fotocatalítico (Castro, 2008).

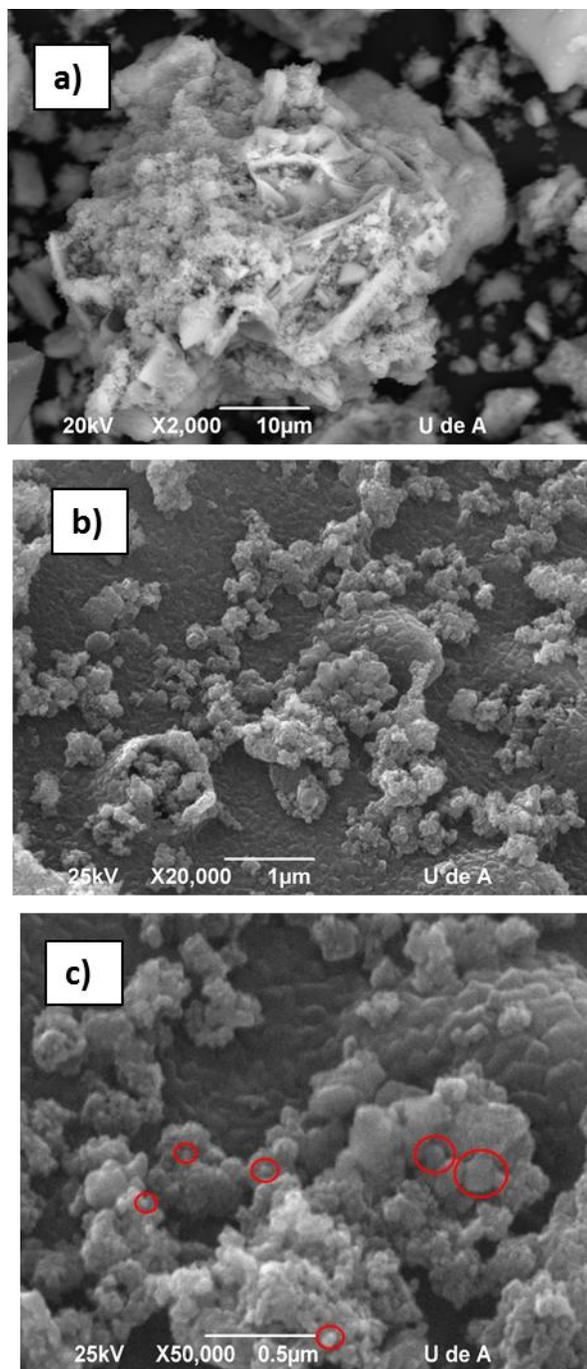
Para calcular el porcentaje de fase cristalina anatasa presente en la muestra con respecto a la fase rutilo, se usó la información proporcionada por la Figura 12 y la ecuación

$$\text{Contenido de anatasa (\%)} = \frac{100}{1 + \frac{I_R}{I_A * 0,68}} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde I_A e I_R representan los picos más intensos para la fase anatasa ($2\theta=25.4^\circ$) y la fase rutilo ($2\theta= 68.88^\circ$) respectivamente (Farrell, 2001). A partir de lo cual se obtuvo que las nanopartículas de TiO_2 presentan un contenido de fase anatasa del 96.4% respecto a la fase rutilo, resaltando que la calcinación a la temperatura de 550°C generó la estructura cristalina adecuada (anatasa) en su mayor porcentaje, mientras que en estudios previos donde se sintetizaron nanopartículas por el método de pirolisis y calcinación a 500°C se obtuvieron resultados de 52% de anatasa y 48% de rutilo en la composición de las nanopartículas (Figgemeir & Alexandrescu, 2007).

El microscopio de barrido electrónico (SEM) se usó para tomar fotografías de las nanopartículas sintetizadas y determinar su tamaño y distribución de tamaño. La Figura 14 muestra imágenes de las fotografías tomadas a diferentes magnificaciones donde se observa que las nanopartículas sintetizadas tienen estructuras cristalinas irregulares, con una amplia distribución de tamaños, y formación de aglomerados. Esto se debe a que la metodología empleada para la síntesis de estas nanopartículas no permitió controlar su tamaño, forma, y distribución. Lamentablemente, el límite de detección del equipo es de una magnificación máxima de $0.5\ \mu\text{m}$ (500 nm), con lo cual se pueden ver de manera individual nanopartículas con un tamaño aproximado de hasta 70 nm, lo cual impidió que se pudieran observar las nanopartículas de manera individual, ya que como se determinó por difracción de rayos-X el tamaño cristalino de las nanopartículas de TiO_2 está en un rango de 15-23 nm. A pesar de que no se pudo realizar el conteo de una población de nanopartículas y determinar estadísticamente su tamaño promedio y desviación estándar, se puede observar en la Figura 13-c que estas nanopartículas tienen un tamaño menor de 70 nm, comparadas con la longitud de la barra de escala de 500 nm. El SEM también proporciona información adicional de la composición química de la muestra analizada, con lo cual se determinó una composición elemental atómica de 21% de titanio y 71% de oxígeno en la estructura de las nanopartículas.

Figura 14. Imágenes de las nanopartículas sintetizadas de TiO_2 tomadas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) a diferentes magnificaciones: a) $10\ \mu\text{m}$, b) $1\ \mu\text{m}$, y c) $0.5\ \mu\text{m}$. Los círculos rojos en la figura (c) ayudan a visualizar algunas nanopartículas de manera individual

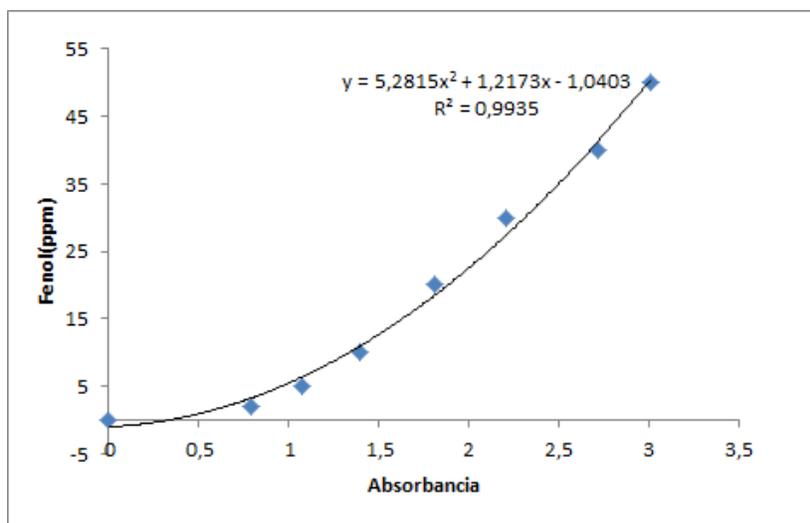


Fuente: Elaborada en la presente investigación

4.3 DETERMINACIÓN DE FOTODEGRADACIÓN DE FENOL USANDO NANOCOMPUESTOS $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para determinar el porcentaje de fotodegradación del contaminante orgánico fenol se realizó primero una curva de calibración de concentración de fenol en solución acuosa versus absorbancia usando el espectrofotómetro UV-Vis, con lo cual se relacionó absorbancia con concentración como principio básico de la Ley de Beer-Lambert (Sánchez, 2013). Para realizar estas mediciones se prepararon soluciones de fenol en concentraciones de 2 a 50 ppm y se reportó la absorbancia detectada a la longitud de onda de 271 nm, la cual se reporta en la literatura para determinación de fenol en solución acuosa (Laoufi et al., 2008). Para cada concentración de fenol se realizaron mediciones con tres réplicas cada una promediándose el valor obtenido. La Figura 15 muestra las mediciones realizadas y la regresión de ajuste que se obtuvo de los datos reportados.

Figura 15. Mediciones de absorbancia vs concentración leídas en el equipo UV-Vis de soluciones acuosas de fenol en concentraciones de 2 a 50 ppm, siguiendo la absorbancia en el pico de longitud de onda de 271nm, característico de ésta molécula orgánica.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

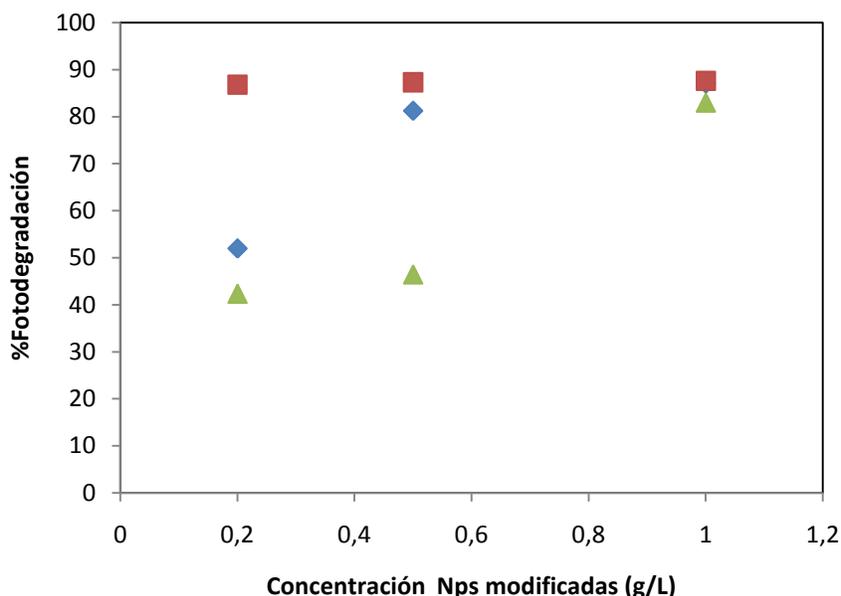
4.3.1 Fotólisis

Esta prueba se realizó para descartar la posibilidad de que el fenol pueda degradarse en ausencia de un fotocatalizador por exposición a radiación ultravioleta. Para esto se llevó a la cámara UV durante 6 h una solución de 125 ml de fenol en agua preparado a 50 ppm y pH 3.0 con agitación de 100 rpm. Finalizada la exposición a la radiación UV se tomó una muestra de la solución y se analizó en el equipo UV-Vis obteniéndose una absorbancia de 2.85 a la longitud de onda de 271 nm, la cual comparada con la Figura 15 y la ecuación de ajuste indica una concentración de fenol de 44.54 ppm y un porcentaje de degradación mínimo del 6.5%, con lo cual se infiere que no hay un efecto significativo por exposición del contaminante orgánico a la radiación UV sin adición de nanopartículas. Este resultado se puede comparar con el estudio realizado por Alvarez en la eliminación de fenol en aguas, donde obtuvo un porcentaje de fotodegradación de 4,1% en la prueba de fotólisis, ratificando así que el proceso de fotólisis no es efectivo para fotodegradar el fenol (Alvarez & Plucinskib, 2010).

4.3.2 Fotodegradación de Fenol con adición de nanopartículas de TiO₂ y nanocompuestos Fe₃O₄/TiO₂

Con el fin de comprobar si las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas y los nanocompuestos preparados Fe₃O₄/TiO₂ tienen el efecto de fotodegradar el fenol en presencia de radiación UV, se realizó una prueba de fotodegradación adicionando estos nanomateriales a una solución de fenol 125 ml preparada al 50 ppm y pH 3.0, utilizando para esto la cámara de radiación UV durante un tiempo de exposición de 6 h y 100 rpm. Para esta prueba se adicionaron los diversos nanomateriales en concentraciones de 0.2, 0.5, y 1.0 g/L y se usó la curva de calibración presentada en la Figura 15 para determinar por mediciones en el UV-Vis la concentración de fenol que quedó presente en las muestras luego de finalizada la etapa de exposición a la radiación ultravioleta.

Figura 16. Fotodegradación de soluciones de fenol (50 ppm) realizadas con la adición de nanomateriales bajo exposición de luz ultravioleta durante 6 h. Los triángulos (▲) representan nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por un método eco-amigable; los rombos (◊) ilustran el efecto de los nanocompuestos magnetita modificada con 0.1 g de nanopartículas de TiO₂ (Fe₃O₄/TiO₂ A); y los cuadrados (■) representan el efecto de los nanocompuestos de magnetita modificada con 0.3 g de nanopartículas de TiO₂ (Fe₃O₄/TiO₂ B)



Fuente: Elaborada en la presente investigación

La Figura 16 muestra los resultados obtenidos, de los cuales se observa que para lograr un máximo de fotodegradación del 83% usando sólo nanopartículas de TiO₂ se necesita adicionar 1 g/L a la solución de fenol. En contraste, se logran mayores niveles de fotodegradación al utilizar los nanocompuestos Fe₃O₄/TiO₂ adicionando menos cantidad de nanomaterial. En el caso de las nanopartículas de magnetita modificadas con 0.1 g de nanopartículas de TiO₂ (Fe₃O₄/TiO₂-A) se logra un porcentaje de fotodegradación de 81.2 % con la adición de sólo 0.5 g/L, mientras que la adición de 1g/L de éste nanomaterial produjo un porcentaje máximo de fotodegradación del 87%. Los mejores resultados se consiguieron al utilizar el nanocompuesto Fe₃O₄/TiO₂-B obtenido al modificar las nanopartículas de magnetita con 0.3 g de nanopartículas de TiO₂, obteniéndose porcentajes de fotodegradación del 86.9% con la adición de sólo 0.2 g/L de éste nanomaterial.

En estudios previos las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y de TiO_2 sintetizadas fueron aplicadas en la fotodegradación de acetaminofén donde los porcentajes de fotodegradación fueron de 43.5% y 30.8% respectivamente (Alvarez & Plucinskib, 2010), evidenciando mejores efectos de las nanopartículas modificadas al igual que en esta investigación, diferenciando solamente el contaminante atacado.

Los mejores resultados obtenidos con las nanopartículas modificadas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ se deben a que el proceso de generación del par electrón-hueco no se vio afectado por el fenómeno de recombinación donde el par electrón-hueco que se debe generar no alcanza a llegar a la superficie del semiconductor o su tiempo de generación es muy corto y se produce un retroceso del proceso, donde se combina de nuevo, liberando esta energía en forma de calor o de radiación principalmente y afecta los resultados en la fotodegradación (Jaramillo Páez & Taborda Ocampo, 2006).

La presencia de óxidos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de este, pues crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor, donde se da la transferencia de carga a la superficie del semiconductor, haciendo que los reactantes absorban los pares electron-hueco generados, se dé la fotooxidación y se genere la formación de los radicales hidroxilo que son los encargados de destruir las moléculas contaminante, evitando que se dé el proceso de recombinación par electrón –hueco y mejorando así la actividad fotocatalítica (Jaramillo Páez & Taborda Ocampo, 2006).

Tabla 9. Fotodegradación máxima obtenida por exposición de soluciones acuosas de fenol a radiación UV con adición de nanopartículas de TiO₂ y los nanocompuestos Fe₃O₄/TiO₂, muestra A: 0.7 g de Fe₃O₄ modificadas con 0.1 g de TiO₂ y B: 0.7 g de Fe₃O₄ modificadas con 0.3 g de TiO₂

Número de la Formula	Factor		% Fotodegradación
	Conc. de Nps de TiO ₂ en la modificación de las Nps magnéticas (g)	Conc. de nanopartículas modificadas (Fe ₃ O ₄ /TiO ₂) en el proceso de fotodegradación de fenol (g/L)	
1	0.1	0.2	51.9
2	0.1	0.5	81.2
3	0.1	1	87
4	0.3	0.2	86,9
5	0.3	0.5	87.2
6	0.3	1	87.6

Fuente: Elaborada en la presente investigación

4.4 EVALUACIÓN DEL CICLO DE UTILIDAD DEL NANOCOMPUESTO Fe₃O₄/TiO₂

Realizadas las pruebas de fotodegradación de fenol mediante la adición de nanomateriales, se escogió el nanocompuesto Fe₃O₄/TiO₂-B con concentración de 0.2 g/L con la cual se obtuvo mayor rendimiento en el proceso de fotodegradación del contaminante bajo exposición a radiación UV. El nanocompuesto seleccionado fue sometido a 5 ciclos de exposición continua en la cámara UV por un tiempo de 6 h a 100 rpm y pH 3.0, esto con el fin de determinar su ciclo de utilidad y determinar si la sensibilidad fotocatalítica disminuye con el tiempo de uso.

Tabla 10. Ciclos de utilidad de las nanopartículas modificadas

Ciclo	Absorbancia	Concentración (ppm)	%Fotodegradación
1	0.99	3.5	86.8
2	1.09	5.6	84.5
3	1.16	7.1	82.7
4	1.35	11.26	77.45
5	1.56	15.9	70.7

Fuente: Elaborada en la presente investigación

La Tabla 10 presenta el resumen de resultados para cada ciclo, mostrando la absorbancia y concentración en cada caso para sí obtener el porcentaje de fotodegradación luego de finalizar el ciclo. Se observa claramente que realizando las cinco réplicas del proceso, el nanocompuesto aun presenta más del 50% de utilidad lo que genera un mayor interés en su aplicabilidad, debido a la alta eficiencia y disminución en los costos durante el proceso.

Los porcentajes de fotodegradación disminuyen posiblemente a la desactivación por envenenamiento del catalizador por parte de un producto de la reacción principal o por alguna impureza de la solución ocasionando la reducción de los sitios activos disponibles para la reacción principal. La forma para activar estos sitios activos es realizando lavado de los catalizadores, pero habría que realizar un análisis para conocer los compuestos que se encuentran en la superficie del catalizador y lo están envenenando.

5. CONCLUSIONES

- El análisis FTIR realizado al extracto de la planta hierba limón, establece la presencia de grupos funcionales como CH_3 , OH , C-O , los cuales se encuentran en compuestos como citral, nerol y geraniol que hacen parte de los terpenoides, uno de los principales agentes reductores en las síntesis de nanopartículas. Por tal razón, se comprobó que el extracto de hierba limón fue elemento clave en la reducción del precursor, contribuyendo así en la síntesis de nanopartículas de TiO_2 .
- Para el proceso de fotocatalisis usando nanopartículas de dióxido de titanio como fotocatalizador, es necesario que éstas presenten alto porcentaje de la fase anatasa debido a su característica de fotosensibilidad, lo cual se comprobó con el análisis de rayos X y la Figura 13 que dió como resultado 96.4% de anatasa presente en las nanopartículas de TiO_2 .
- El extracto de la planta hierba limón utilizado como agente reductor en la síntesis, generó nanopartículas con un tamaño de $19 \text{ nm} \pm 4.0 \text{ nm}$. Al comparar el valor obtenido con los resultados de otras síntesis, se evidenció un tamaño menor de nanopartícula, lo cual generó una alta eficiencia en el proceso fotocatalítico debido al gran número de sitios activos en la superficie ayudando a la absorción y reacciones de fotodegradación.
- El análisis de Dispersión de luz dinámica (DLS) realizado a las nanopartículas magnéticas, establece un tamaño hidrodinámico de $45.8 \pm 2.3 \text{ nm}$, lo cual indica que las nanopartículas sintetizadas se encuentran en pequeños aglomerados constituidos por nanopartículas de 4 nm aproximadamente. Cabe resaltar que mediante el método de síntesis empleado en la presente

investigación, no hay forma de controlar el tamaño y distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas (Herrera & Rinaldi, 2008).

- En los procesos de fotodegradación realizados, se obtuvieron mejores resultados utilizando las nanopartículas modificadas (magnetita/TiO₂) como catalizador, alcanzando porcentajes de 87.6% mientras que con las nanopartículas de TiO₂ se consiguieron porcentajes de 80%. Según los resultados obtenidos, se evidenció que las nanopartículas magnéticas modificadas con dióxido de titanio son un método eficaz para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas ya que por su tamaño a escala nano hace más efectivo el proceso, debido al cambio en las propiedades físicas y químicas. Además, otra de las ventajas considerables del uso de estos nanomateriales es su fácil separación mediante la aplicación de un campo magnético, luego del proceso de fotodegradación.

6. RECOMENDACIONES

- Para los ciclos de utilidad de las nanopartículas, realizar un estudio económico de la rentabilidad del uso de estas a escala industrial teniendo en cuenta los porcentajes de degradación obtenidos para cada ciclo (Tabla 10).
- Investigar un método de desorción de bajo costo para las nanopartículas y así poder aumentar los ciclos de reutilización lo que garantiza un mayor rendimiento en la implementación de esta alternativa a escala industrial.
- Realizar un análisis en el espectrofotómetro UV-Vis al agua de lavado de las nanopartículas modificadas luego del proceso de fotodegradación, con el fin de identificar si existe presencia de fenol en el agua y así definir el tratamiento y la disposición final más adecuada, contribuyendo al cuidado del medio ambiente y por otra parte determinar el número de veces que se realizará el lavado a las nanopartículas modificadas para mantener y/o aumentar la eficiencia del catalizador.
- Estudiar la variación de otros parámetros como: tiempo de exposición en la lámpara UV debido a que hay un punto en donde las reacciones de fotocatalisis no se dan, pH de la solución debido a que es el principal influyente en la generación de los grupos hidroxilos encargados de disminuir la concentración del contaminante. Este estudio permite establecer condiciones óptimas para este proceso específico, puesto que no existen valores exactos para cada parámetro aplicables a los procesos fotocatalíticos de forma general, ya que los contaminantes presentan diferente naturaleza.

REFERENCIAS

Laboratorio Microscopía Electronica. (s.f.). Recuperado el 12 de Abril de 2013, de Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá: http://www.laboratorios.unal.edu.co/lifdoctorados/lif/sem_tem.htm

Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades . (Julio de 1999). Recuperado el Abril de 2012, de www.astdr.com

Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades . (Septiembre de 2008). Recuperado el Abril de 2012, de www.atsdr.com

Introducción a las fuentes de luz. (2009). Recuperado el 18 de Abril de 2012, de Sirchie. Tradición. Conocimiento. Exelencia: <http://www.sirchie.com>

Akpan, U., & Hammed, B. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*(170).

Alvarez, A., & Plucinskib, P. (2010). Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. *Applied catalysis B:Environmental*(100).

Amaraa, D., & Margel, S. (2009). Synthesis and characterization of Fe and Fe₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of triiron dodecacarbonyl. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*(339).

Asiri, A., Al-Amoudi, M., Al-Talhi, T., & Al-Talhi, A. (7 de Junio de 2010). Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation . *Journal of Saudi Chemical Society*(15).

Bagheri, S., Shameli, K., & Bee, S. (23 de Octubre de 2012). Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry Hindawi Publishing Corporation*, 2.

Bahneman, D., & Robertson, P. (2003). Chemical Physics Nanostructured Semiconductors. 183-202.

Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., & Bandala, E. (2001). *Cooperación Iberoamericana. CYTED: Ciencia y Tecnología para el desarrollo*. Recuperado el 15 de Marzo de 2012, de <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>

Castro, C. (2008). *Synthesis, Spectroscopy and Characterization of titanium dioxide based photocatalyst for the degradative oxidation of organic pollutants*. Tesis, Universidad de Porto, Departamento de Ingeniería Química .

Cob, N. (2002). *Catalizadores soportados y no soportados*. Instituto tecnologico Superior de de Calkini .

Domenech, X., & Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.

Echeverri, G. (2011). Adaptación de bacterias a diferentes concentraciones de fenol en el laboratorio: aspectos esenciales para un proceso de biodegradación. *NOVA-Publicación Científica en Ciencias Biomedicas, IX*.

Farrell, K. (2001). *Synthesis effects on grain size and phase content in the anatase-rutile TiO₂ System* . Tesis.

Figgemeir, E., & Alexandrescu, R. (2007). Titanium dioxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis: Synthesis and photocatalytic properties. *Applied Surface Science*(254).

García, D. (2009). *Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol -gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-*

clorofenol. Tesis, Instituto Politecnico Nacional , Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada .

García, J. (2007). *Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada*. Tesis , Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo , Centro de Investigaciones Químicas .

Herrera, A., & Rinaldi, C. (3 de Julio de 2008). Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyl dextran. *Journal of Materials Chemistry*.

Keswani, R., Ghodke, H., Sarkar, D., Khilar, K., & Srinivasa, R. (2010). Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*(369).

Kim, K., & Kim, H. (2002). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*(207).

Kitamura, Y., & Prieto, M. (2008). Flash synthesis of titanium dioxide nanoparticles by strong exothermic reaction between solids without external energy. *Journal of Alloys and Compounds*(455).

Kodama, R. (s.f.). Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*(200).

Laboratorio Difractometria de Rayos X. (s.f.). Recuperado el 15 de Abril de 2013, de Universidad Nacional de colombia Sede Bogotá: <http://www.laboratorios.unal.edu.co/lifdoctorados/lif/laboratorio-Difractometria.html>

Laoufi, N., Tassalit, D., & Bentahar, F. (2008). The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. *Global nest Journal*, III(10).

- Lin, X., & Samia, A. (2006). Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*(305).
- López, G., Vargas, A., Gutiérrez, M., Ramírez, R., & Durán, A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con dióxido de titanio. *Rev. Int. Contam. Ambien* , 1(27).
- López, R. (2009). *Nanopartículas de Au, TiO₂ y Au/TiO₂*. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química .
- Lugo, E., & Rey, R. (2010). Nanotecnología y nanoencapsulación de plaguicidas. *I(6)*.
- Lukaski, A., & Muggli, D. (2003). Photocatalytic of dichloroacetic acid and dichloroacetyl chloride on TiO₂:active sites, effect of H₂O, and reaction pathways. *Catalysis Letter*(89).
- McMurry, J. (2008). *Química Orgánica* (Septima ed.). Grupo Editorial Iberoamericana .
- Medina, J., J., G., & Frausto. (2005). Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* , IV(002), 9.
- Petro, J., & García, K. (2011). *Modelado y simulación de un reactor fotocatalítico solar de placa plana aplicado a la descontaminación de efluentes agroindustriales*. Tesis , Universidad de Cartagena , Cartagena .
- Rajakumar, G., Abdul, A., Priyamvada, B., & al., e. (2012). Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles. *Elsevier Materials Letters*, 68.
- Red CYTED, V.-G. (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. Buenos Aires.

Sánchez, S. (2013). *Material de apoyo para los estudiantes universitarios-Bioquímica experimental*.

Satuf, M. L. (2006). *Modelado y verificación experimental de la cinética de degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso empleando reactores fotocatalíticos de lecho suspendido*. Tesis, Universidad Nacional del Litoral , Facultad de Ingeniería Química .

Schiestl, R. (s.f.). *Nanoparticles found in common household items caused genetic damage*. Recuperado el 6 de Julio de 2013, de UCLAS's Jonsson comprehensive cancer center: <http://www.cancer.ucla.edu>

Sevilla, G. (11 de Enero de 2012). Obtenido de www.universia.net

Souza, D., & Pereira, M. (2009). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. 55.

Sundrajan, M., & Gowri, S. (2011). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by nyctanthes arbor-tristis leaves extract. *VIII*(8).

Tajidin, N., Ahmad, S., Rosenani, A., Azimah, H., & Munirah, M. (07 de Febrero de 2012). Chemical composition and citral content in lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oil at three maturity stages. *African journal of biotechnology*, *XI*(11), 6-7.

Vazquez, M., & Morales, P. (2004). Magnetic nanoparticles: synthesis, ordering and properties.

Vicking. (s.f.). *Manual de uso-Agitador orbital Skaker* . Recuperado el 2 de Mayo de 2013, de <http://www.vivking.com.ar>

Wang, W., Lenggoro, W., Terashi, Y., & Kim, T. (2005). One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spraypyrolysis of organic precursors. *Materials Science and Engineering B*(123).

Wetchakun, N., & Phanichphant, S. (2008). Effect of temperature on the degree of anatase–rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method. *Current Applied Physics Journal*(8).

Wu, S., Sun, A., Zhai, F., Wang, J., Xu, W., & Zhang, Q. (2011). Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials letters*(65).

Xu, Y., Li, Z., Hou, B., Wu, D., & Sun, Y. (2005). Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*(288).

Yaacob, I., & Chin, A. (2007). Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. *Journal of Materials Processing Technology*(191).

ANEXOS

Anexo A. Rangos de absorción de grupos funcionales

Tabla A. Rangos de absorción de los principales grupos funcionales

Grupo funcional	Estructura	Absorción (nm ⁻¹)	
Alcano	C-H	2850	2960
Alqueno	doble enlace =C-H	3020	3100
	C=C	1650	1670
Alquino	Triple enlace C-H	3300	
	C triple enlace C	2100	2260
Halogenuros de alquilo	C-Cl	600	800
	C-Br	500	600
	C-I	500	
Alcoholes	O-H	3400	3640
	C-O	1050	1150
Compuestos aromáticos		3030	
Anillo aromático		1660	2000
		1450	1600
Aminas	N-H	3310	3500
	C-N	1030	1230
Compuestos Carbonílico	C=O	1670	1780
ácido carboxílico	O-H	2500	3100
Aldehído	RCHO	1720	1740
Cetona	RCOR	1705	1750
Éster	RCOOR	1735	1750
Nitrilo	C=N	2210	2260
Nitro	NO ₂	1540	

Fuente: (McMurry, 2008)

Anexo B: Datos del equipo de difracción de rayos-X

Reporte carpeta 40143: análisis (TiO₂) equipo

❖ Report

- ✓ Created on: 07/02/2013 13:50:50
- ✓ Operator: UNacional

❖ File

- ✓ File name: C:\X'Pert Data\2013\SERVICIO EXTERNO 2013\40143\TiO2.xrdml
- ✓ Checksum: db5198c8f0676725517332e5629003f0
- ✓ File size (bytes): 18591

❖ Time stamp

- ✓ Started: 29/01/2013 9:12:36
- ✓ Finished: 29/01/2013 9:29:07
- ✓ Total time (h:m:s): 00:16:31

❖ Comment

- ✓ Configuration=transmission Spiner, Owner=User-1, Creation date=14/06/2012 17:15:34
- ✓ Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0,001; Minimum step size Omega:0,001
- ✓ Sample stage=Reflection-Transmission Spinner PW3064/60; Minimum step size Phi:0,1
- ✓ Diffractometer system=XPRT-PRO
- ✓ Measurement program=BragB-TransSpinnerA, Owner=User-1, Creation date=21/06/2012 13:50:39

❖ **Status**

- ✓ Completed

❖ **Sample**

- ✓ Sample type: To be analyzed

❖ **Measurement type**

- ✓ Single scan

❖ **Used wavelength**

- ✓ Intended wavelength type: $K\alpha_1$
- ✓ **$K\alpha_1$ (Å): 1,540598**
- ✓ $K\alpha_2$ (Å): 1,544426
- ✓ $K\alpha_2/K\alpha_1$ intensity ratio: 0,50
- ✓ $K\alpha$ (Å): 1,541874
- ✓ $K\beta$ (Å): 1,392250

❖ **Incident beam path**

- ✓ Radius (mm): 240,0

X-ray tube

- ✓ Name: PW3373/00 Cu LFF DK364624
- ✓ Anode material: Cu
- ✓ Voltage (kV): 45
- ✓ Current (mA): 40

Focus

- ✓ Focus type: Line
- ✓ Length (mm): 12,0
- ✓ width (mm): 0,4

- ✓ Take-off angle (°): 6,0

Soller slit

- ✓ Name: Large Soller 0.04 rad.
- ✓ Opening (rad.): 0,04

Mask

- ✓ Name: Inc. Mask Fixed 10 mm (MPD/MRD)
- ✓ Width (mm): 6,60

Anti-scatter slit

- ✓ Name: Slit Fixed 2°
- ✓ Type: Fixed
- ✓ Height (mm): 3,03

Divergence slit

- ✓ Name: Prog. Div. Slit
- ✓ Distance to sample (mm): 140
- ✓ Type: Fixed
- ✓ Angle (°): 1

❖ Sample movement

- ✓ Movement type: Spinning
- ✓ Rotation time (s): 4,0

❖ Diffracted beam path

- ✓ Radius (mm): 240,0

Anti-scatter slit

- ✓ Name: Prog. AS Slit

- ✓ Type: Fixed
- ✓ Angle (°): 2

Soller slit

- ✓ Name: Large Soller 0.04 rad.
- ✓ Opening (rad.): 0,04

Filter

- ✓ Name: Nickel (large)
- ✓ Thickness (mm): 0,020
- ✓ Material: Ni

Detector

- ✓ Name: PIXcel
- ✓ Type: RTMS detector
- ✓ PHD - Lower level (%): 35,0
- ✓ PHD - Upper level (%): 80,0
- ✓ Mode: Scanning
- ✓ Active length (°): 3,347

❖ Source

- ✓ Created by: U Nacional
- ✓ Application SW: X'Pert Data Collector vs. 2.2d
- ✓ Instrument control SW: XPERT-PRO vs. 1.9
- ✓ Instrument ID: 0000000011020587

❖ Sample mode

Reflection

❖ Scan

- ✓ Start time stamp: 29/01/2013 9:12:36
- ✓ End time stamp: 29/01/2013 9:29:07
- ✓ Scan axis: Gonio
- ✓ Scan range (°): 10,0000 - 89,9897
- ✓ Step size (°): 0,0263
- ✓ No. of points: 3046
- ✓ Scan mode: Continuous
- ✓ Phi (°): 0,0
- ✓ Counting time (s): 77,640