



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas - Programa de Doctorado en
Ciencias con mención en Química

Síntesis y modificación de materiales con actividad fotocatalítica para la oxofuncionalización selectiva de hidrocarburos

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química

ADOLFO ESTEBAN HENRÍQUEZ POBLETE
CONCEPCIÓN - CHILE

2017

Profesor Guía: Dr. David Contreras Pérez
Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Profesor Co-guía: Dr. Héctor Mansilla González
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción



"La ciencia es una escuela de modestia, de valor intelectual y de tolerancia: muestra que el pensamiento es un proceso, que no hay gran hombre que no se haya equivocado, que no hay dogma que no se haya desmoronado ante el embate de los nuevos hechos."

Ernesto Sábato.

AGRADECIMIENTOS

A la Beca Doctorado Nacional del Programa de Formación de Capital Humano Avanzado de CONICYT y Asignación Anual para Gastos Operacionales del Proyecto de Tesis Doctoral N° 21130450.

A la Beca de Plataforma de movilidad estudiantil y académica de la Alianza del Pacífico del Gobierno de México.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Al proyecto FONDECYT Solar assisted advanced oxidation process for green chemistry purposes N° 1160100.

Al proyecto FONDAP Solar Energy Research Center, SERC-Chile 15110019.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz, del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por su invaluable apoyo durante la síntesis y caracterización de los materiales con actividad fotocatalítica.



TABLA DE CONTENIDOS

LISTADO DE TABLAS	vi
LISTADO DE FIGURAS	vi
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN	1
1.1. Procesos de oxidación avanzada	1
1.1.1. Fotocatálisis heterogénea	2
1.2. Semiconductores fotocatalíticos	7
1.3. Dióxido de titanio	10
1.4. Empleo de energía solar en fotocatalisis	11
1.5. Factores que alteran la conversión y selectividad en una reacción fotocatalítica	14
1.5.1. Efecto de la carga de catalizador	14
1.5.2. Efecto del oxígeno y adsorción	15
1.5.3. Efecto del solvente	15
1.5.4. Efecto de sustituyente en la oxofuncionalización de compuestos aromáticos	16
1.6. Hipótesis	19
1.7. Objetivos	20
1.7.1. Objetivo general	20
1.7.2. Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2 – METODOLOGÍA	21
2.1. Síntesis de materiales con actividad fotocatalítica	21
2.1.1. Síntesis de TiO ₂ dopado con hierro	21
2.1.2. Síntesis de TiO ₂ dopado con nitrógeno	22
2.1.3. Síntesis de oxihaluros de bismuto	22
2.2. Caracterización de materiales con actividad fotocatalítica	23
2.3. Oxofuncionalización de hidrocarburos	24
2.4. Obtención de cromatogramas de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de hidrocarburos	27

2.5. Identificación de hidrocarburos oxofuncionalizados	27
2.6. Determinación de concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano	28
2.7. Experimentos de Resonancia Paramagnética de Espín (EPR) <i>in situ</i>	28
2.8. Optimización de rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona en la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano disuelto en acetonitrilo usando el fotocatalizador comercial dióxido de titanio Degussa P25	29
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1. Caracterización de fotocatalizadores	32
3.2. Oxofuncionalización de hidrocarburos	43
3.2.1. Oxofuncionalización de n-hexano	43
3.2.2. Oxofuncionalización de ciclohexeno	47
3.2.3. Oxofuncionalización de benceno	50
3.2.4. Oxofuncionalización de tolueno	51
3.2.5. Oxofuncionalización de nitrobenceno	53
3.2.6. Oxofuncionalización de ciclohexano	53
3.3. Estudio de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible	58
3.3.1. Efecto de las propiedades de los fotocatalizadores sobre la selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible	58
3.3.2. Resonancia Paramagnética de Espín (EPR) <i>In Situ</i>	61
3.3.3. Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexano	66
3.4. Estudio del efecto de la exposición preferencial de planos cristalinos en oxyoduro de bismuto sobre la selectividad de la oxofuncionalización de ciclohexano	68
3.5. Optimización del rendimiento de ciclohexanol y ciclohexanona en la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano empleando el fotocatalizador comercial TiO ₂ Degussa P25	75
CAPÍTULO 4 – CONCLUSIONES	87
CAPÍTULO 5 – PROYECCIONES	88
ARTÍCULOS Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS	89
REFERENCIAS	90

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro	21
Tabla 2: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno	22
Tabla 3: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto	23
Tabla 4: Diseño experimental empleado en determinación de rendimiento óptimo de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25	30
Tabla 5: Propiedades estructurales y electrónicas de los semiconductores fotocatalizadores sintetizados	43
Tabla 6: Resumen de de estudios de oxofuncionalización selectiva de ciclohexano sobre distintos materiales semiconductores con actividad fotocatalítica	54
Tabla 7: Propiedades estructurales y electrónicas de las muestras oxioduro de bismuto sintetizadas a diferentes valores de pH	69
Tabla 8: Concentraciones de ciclohexanol observadas tras 180 minutos de reacción fotocatalítica bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25 y las predichas por el modelo obtenido desde el diseño experimental central compuesto circunscrito	77
Tabla 9: Concentraciones de ciclohexanona observadas tras 180 minutos de reacción fotocatalítica bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25 y las predichas por el modelo obtenido desde el diseño experimental central compuesto circunscrito	78

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre fotocatalizadores basados en TiO_2 . EDG: grupo dador de densidad electrónica y EWG: grupo sustractor de densidad electrónica	5
Figura 2: Cambio en la estructura electrónica de compuesto semiconductor a medida que el número N de unidades monoméricas presentes incrementa a clústeres de más de 2000	8
Figura 3: Diagrama de energía de bandas de un sólido semiconductor	8
Figura 4: Estructura cristalina de los sistemas BiOX (grupo espacial P4/nmm) con estequiometría X-Bi-O-Bi-X. Los iones de bismuto, oxígeno y haluro se indican con negro, rojo y azul, respectivamente	9

Figura 5: Espectro solar estándar terrestre AM1.5G. Se presenta inserto de la región ultravioleta. G_{λ} es la densidad de flujo espectral y λ es la longitud de onda fotónica	12
Figura 6: Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de fotocatalizador	15
Figura 7: Estructuras resonantes de intermediarios radicalarios producidos durante la oxidación de un compuesto que contiene un grupo dador de densidad electrónica	17
Figura 8: Estructuras de los distintos hidrocarburos que se emplearán en la obtención de productos oxofuncionalizados	18
Figura 9: Experimentos preliminares de selectividad de conversión fotocatalítica de hidrocarburos en función del tiempo empleando una concentración de TiO_2 de 1g L^{-1} bajo irradiación de una lámpara de xenón de 8000 K. A. n-hexano, B. ciclohexano y C. ciclohexeno	25
Figura 10: Modelo de reactor empleado en oxidación fotocatalítica	26
Figura 11: Espectro lámpara de haluros metálicos Osram Powerstar HQI-E 400 W/D	26
Figura 12: Esquema de diseño experimental central compuesto circunscrito con puntos estrella	30
Figura 13: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. A. TiO_2 , B. 0,5% Fe- TiO_2 , C. 1,0% Fe- TiO_2 y D. 2,5% Fe- TiO_2	32
Figura 14: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. A. TiO_2 y B. N- TiO_2	33
Figura 15: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. A. BiOCl, B. BiOBr y C. BiOI	34
Figura 16: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. A. TiO_2 , B. 0,5% Fe- TiO_2 , C. 1,0% Fe- TiO_2 y D. 2,5% Fe- TiO_2	35
Figura 17: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. A. TiO_2 y B. N- TiO_2	36
Figura 18: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. A. BiOCl, B. BiOBr y C. BiOI	37
Figura 19: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. A. TiO_2 , B. 0.5% Fe- TiO_2 , C. 1.0% Fe- TiO_2 y D. 2.5% Fe- TiO_2	38

Figura 20: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. A. TiO ₂ y B. N-TiO ₂	38
Figura 21: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. A. BiOCl, B. BiOBr y C. BiOI	39
Figura 22: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. A. TiO ₂ , B. 0.5% Fe-TiO ₂ , C. 1.0% Fe-TiO ₂ y D. 2.5% Fe-TiO ₂	40
Figura 23: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. A. TiO ₂ y B. N-TiO ₂	41
Figura 24: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. A. BiOCl, B. BiOBr y C. BiOI	42
Figura 25: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 µL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de n-hexano en presencia de TiO ₂ (1g L ⁻¹). Los compuestos oxofuncionalizados fueron identificados por GC-MS	44
Figura 26: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. A. 3-hexanona, B. 2-hexanona y C. hexanal	45
Figura 27: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de 3-hexanona, las barras negras las áreas de 2-hexanona, las barras rojas el área de hexanal y la barras azules otros compuestos	46
Figura 28: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 µL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de ciclohexeno en presencia de TiO ₂ (1g L ⁻¹)	48
Figura 29: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. A. 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano B. 2-ciclohexen-1-ol C. 2-ciclohexen-1-ona	49
Figura 30: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexeno bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano, las barras negras las áreas de 2-ciclohexen-1-ol, las barras rojas el área de 2-ciclohexen-1-ol y la barras azules otros compuestos	50
Figura 31: Momento dipolar de molécula de tolueno	51
Figura 32: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 µL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de tolueno en presencia de TiO ₂ (1g L ⁻¹)	52

Figura 33: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de tolueno bajo irradiación de luz visible	52
Figura 34: Momento dipolar de molécula de nitrobeneno	53
Figura 35: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 μ L desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de ciclohexano en presencia de TiO_2 (1g L^{-1}). Los compuestos oxofuncionalizados fueron identificados por GC-MS	55
Figura 36: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. A. ciclohexanol, B. ciclohexanona	56
Figura 37: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de ciclohexanol y las barras negras las áreas de ciclohexanona	57
Figura 38: A. Rendimientos normalizados de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Las barras blancas y grises representan los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente. B. Razones de ciclohexanona/ciclohexanol obtenidas con los diferentes fotocatalizadores	59
Figura 39: Dependencia del rendimiento de ciclohexanol de banda de energía prohibida de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio	60
Figura 40: Dependencia del rendimiento de ciclohexanol de banda de energía prohibida de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto	61
Figura 41: Espectros de resonancia paramagnética de espín obtenidos después de 650 segundos de iniciar la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano saturado con aire bajo irradiación de luz visible por una lámpara de haluros metálicos de 400 W	63
Figura 42: Espectro lámpara infrarroja Philips IR 150R de 150 Watts	65
Figura 43: Espectros de resonancia paramagnética de espín obtenidos después de 650 segundos de iniciar la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano saturado con aire con BiOI bajo irradiación de luz visible por una lámpara de haluros metálicos de 400 W y lámpara infrarroja de 150 W	65
Figura 44: Vía propuesta para la oxidación de ciclohexano sobre A. fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y B. fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto	67
Figura 45: A. Patrón de difracción de rayos X de polvo de oxioduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. B. Razones de intensidad de picos de difractogramas de muestras de BiOI sintetizadas a diferentes pHs. Todas las razones fueron normalizadas con respecto a BiOI-4	69
Figura 46: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. A. BiOI-4, B. BiOI-6, C. BiOI-8 y D. BiOI-10	70

Figura 47: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de oxioduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. A. BiOI-4, B. BiOI-6, C. BiOI-8 y D. BiOI-10	71
Figura 48: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de de oxioduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. A. BiOI-4, B. BiOI-6, C. BiOI-8 y D. BiOI-10	71
Figura 49: Rendimiento de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible catalizada por BiOI. Las barras grises y negras representan los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente	72
Figura 50: Dependencia de la razón ciclohexanol/ciclohexanona obtenida tras 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica bajo luz visible con respecto a la razón de intensidades de planos (1 1 0)/(0 0 1) obtenidas a partir de los difractogramas de las muestras de BiOI usadas como fotocatalizador	73
Figura 51. Mecanismo propuesto para la oxofuncionalización de ciclohexano sobre oxioduro de bismuto bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos	75
Figura 52: Caracterización de fotocatalizador comercial Degussa P25. A. Espectro de reflectancia difusa con inserto de gráfica de Kubelka-Munk B. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. C. Imagen de microscopía electrónica de barrido	77
Figura 53: Superficie de respuesta de la concentración de ciclohexanol obtenida luego de 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz visible	79
Figura 54: Superficie de respuesta de la concentración de ciclohexanona obtenida luego de 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz visible	80
Figura 55: Efecto del disolvente sobre las tasas de conversión y selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano empleando dióxido de titanio Degussa P25 como fotocatalizador (1 g L^{-1})	82
Figura 56: Reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz solar	83
Figura 57: Efecto de la fuente de irradiación sobre los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona de la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 en las condiciones óptimas determinadas mediante diseño experimental	84
Figura 58: Intensidad de radiación PAR en función del tiempo de irradiación. A. lámpara de haluros metálicos. B. radiación solar	85
Figura 59: Comparación de espectro solar AM1.5G con espectro de emisión de lámpara de haluros metálicos empleada en experimentos de oxofuncionalización fotocatalítica	86

RESUMEN

Este trabajo se enfoca en un estudio sistemático de reactividad de hidrocarburos que presentan enlaces C-H con distinta hibridación en reacciones de oxofuncionalización fotocatalítica bajo irradiación de luz visible y condiciones de presión y temperatura ambientales. Para este propósito, se sintetizaron y caracterizaron cinco fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y tres fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. En la oxofuncionalización selectiva de ciclohexano los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio presentaron una mayor selectividad para ciclohexanona que los basados en oxihaluros de bismuto. En todos los sistemas estudiados se identificó al radical ciclohexiloxilo como intermediario en las etapas tempranas de la oxofuncionalización de ciclohexano. Sin embargo, sólo se obtuvo evidencia de generación de radicales hidroxilo cuando se empleó BiOI como fotocatalizador. La capacidad de este material de generar radicales hidroxilo fue asociada a su mayor selectividad para la producción de ciclohexanol.

Por otra parte, existen reportes que sugieren que la selectividad de los procesos fotocatalíticos puede ser modulada a través de la modificación de parámetros estructurales de los fotocatalizadores semiconductores como la exposición preferencial de determinados planos cristalinos. En el presente trabajo, se estableció una dependencia lineal de la razón ciclohexanol/ciclohexanona obtenida en la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible con respecto a la razón de intensidades de planos cristalinos (1 1 0)/(0 0 1).

Finalmente, los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona, de la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por el fotocatalizador comercial Degussa P25, fueron optimizados mediante un modelo de superficie de respuesta cuando la reacción fue llevada a cabo en acetonitrilo. Además, se estudió el efecto de la fuente de irradiación en la conversión fotocatalítica de ciclohexano mediante comparación de los rendimientos obtenidos en estas reacciones cuando fueron llevadas a cabo bajo irradiación de una lámpara de haluros metálicos y luz solar directa.

ABSTRACT

This work is focused in a systematic study of hydrocarbon reactivity in molecules with C-H bonds with different hybridization, in reaction of photocatalytic oxofunctionalization under visible light irradiation and room temperature and pressure. For this purpose, were synthesized and characterized five titanium dioxide-based and three bismuth oxyhalide-based photocatalysts. In the cyclohexane oxofunctionalization, titanium dioxide-based photocatalysts show higher cyclohexanone selectivity than bismuth oxyhalide-based photocatalysts.

In all studied systems only cyclohexyloxy radical was observed as an intermediary in the early stages of the cyclohexane oxofunctionalization reaction. Nevertheless, the generation of hydroxyl radicals was evidenced, only when BiOI was used as photocatalyst. In this way, the hydroxyl radical production ability of this material was associated to the higher selectivity of this material for cyclohexanol production.

On the other hand, there are reports which suggest that the selectivity of photocatalytic process may be modulated through the tuning of structural parameters of semiconductor photocatalysts as the preferential exposition of certain crystalline facets. In the present work, a linear dependence of cyclohexanol/cyclohexanone ratio obtained in photocatalytic oxofunctionalization of cyclohexane by BiOI under visible light irradiation on the (1 1 0)/(0 0 1) intensity ratio of BiOI photocatalyst was established.

Finally, the cyclohexanol and cyclohexanone yields of photocatalytic oxofunctionalization of cyclohexane in acetonitrile catalyzed by the commercial photocatalyst TiO₂ Degussa P25, were optimized by a response surface model. Besides, the irradiation source effect on photocatalytic conversion of cyclohexane was studied through comparison of yield attained when this reaction was performed under metal halide lamp and with direct solar irradiations.

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

1.1. Procesos de Oxidación Avanzada

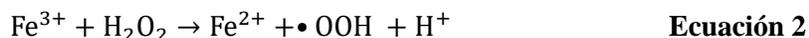
El mecanismo de los procesos de oxidación avanzada (POAs) está basado en la generación de especies reactivas del oxígeno (EROs), fundamentalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), un poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2.72 \text{ V}$) ^[1] capaz de reaccionar rápidamente y de forma no selectiva con la mayor parte de los sitios ricos en densidad electrónica de compuestos orgánicos, produciendo derivados deshidrogenados o hidroxilados hasta alcanzar su completa mineralización (por ejemplo, conversión a dióxido de carbono, agua y iones inorgánicos) ^[2].

Los POAs han sido ampliamente usados para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos tales como pesticidas, surfactantes, colorantes y productos farmacéuticos que son difíciles de degradar ^[3].

Los procesos Fenton y foto-Fenton son ejemplos destacados de POAs. El sistema Fenton fue estudiado por primera vez por H.J.H. Fenton ^[4] en 1894 (ecuación 1) y consiste en una mezcla de iones ferrosos mezclados con peróxido de hidrógeno bajo condiciones ácidas (rango de pH 2-4). Este proceso es fuertemente atribuido al poder oxidante del radical $\bullet\text{OH}$ debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por iones ferrosos.

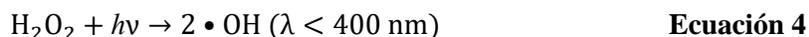
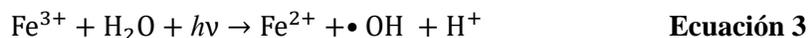


A pesar de que la reacción involucra el consumo de una molécula de Fe(II) por cada radical $\bullet\text{OH}$ producido, el catalizador Fe(II) puede ser regenerado en el sistema a través de la reacción de Fe(III) con H_2O_2 (reacción tipo Fenton, ecuación 2) ^[5].



En el proceso de degradación foto-Fenton, que combina luz ultravioleta-Vis (UV-Vis) y los reactivos de Fenton. El efecto positivo de la irradiación sobre la producción de radicales incluye la fotorreducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ecuación 3), los cuales producen nuevos radicales hidroxilo a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por

hierro (reacción de Fenton, Ecuación 2), generándose un ciclo entre Fe(II) y Fe(III). Además en el proceso foto Fenton se producen radicales hidroxilo a partir de la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno (Ecuación 4).^[6]



A finales del siglo XX, la fotocatalisis heterogénea apareció como un nuevo proceso de oxidación avanzada. Ésta es, simultáneamente, capaz de ser eficiente en química *verde*, en química fina y en POAs emergentes. Actualmente el último dominio es preferencialmente estudiado.

1.1.1. Fotocatalisis heterogénea

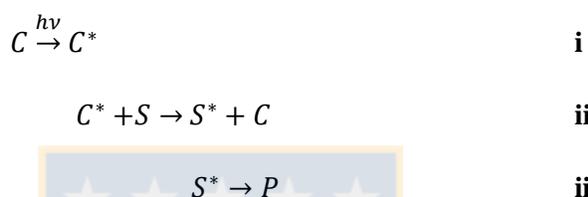
La fotocatalisis heterogénea puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador. Esa definición incluye la fotosensibilización, un proceso por el cual ocurre una alteración fotoquímica en una molécula como resultado de la absorción inicial de radiación por otra especie llamada fotosensibilizador.^[7]

La fotocatalisis está basada en la capacidad doble del fotocatalizador para adsorber reactantes y absorber fotones eficientes ($h\nu \geq E_{bg}$). El proceso fotocatalítico se lleva a cabo en cinco etapas básicas secuenciales:

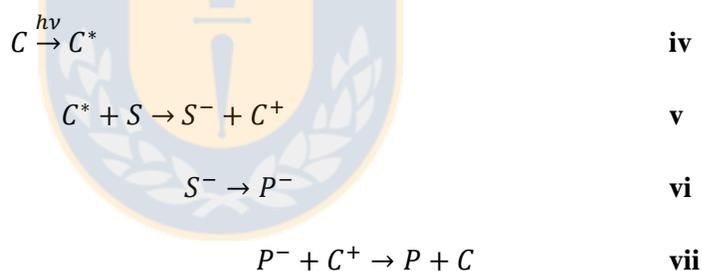
1. Transferencia de los reactantes de la fase fluida hacia la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes sobre la superficie del catalizador
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - 3.1. Absorción de fotones por el sólido.
 - 3.2. Creación de electrones y huecos fotoinducidos.
 - 3.3. Reacciones de transferencia electrónica (ionosorción, neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales...)
4. Desorción de los productos finales.
5. Remoción de los productos finales en la fase fluida

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (etapa 3.3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el cual la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica ^[8]. En la fotocatalisis, los fotones activan el catalizador para suministrar la energía de activación requerida para convertir los reactantes a productos. Cuando la luz es absorbida por el catalizador C, el sistema representa una reacción sensibilizada la cual puede ocurrir a través de dos vías distintas:

- Vía transferencia de energía, por formación de un estado activado del reactante de interés, S, el cual es oxidado más fácilmente que su estado basal (i - iii):



- Vía transferencia electrónica, actuando como un dador o aceptor de electrones (iv - vii):



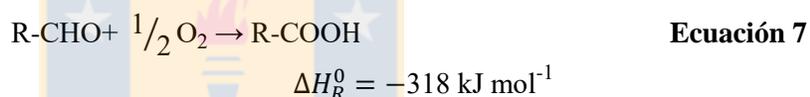
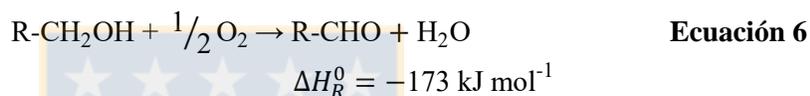
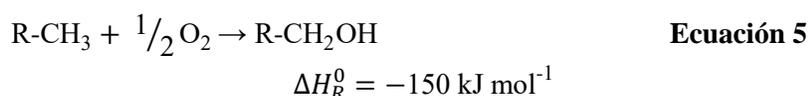
Tradicionalmente la fotocatalisis ha sido empleada en el tratamiento de aguas residuales ^[9], destrucción de microorganismos ^[10] y, degradación de toxinas ^[11, 12], colorantes ^[13], surfactantes ^[14], ácidos grasos ^[15], entre otros. Este proceso de oxidación no selectivo promueve la descomposición total de sustratos a CO₂ y H₂O ^[16, 17] haciendo que la aplicación de la fotocatalisis sea relativamente poco común en transformaciones orgánicas “selectivas” ^[18].

La activación selectiva de enlaces C(sp³)-H puede llevar a nuevas estrategias, más cortas y sencillas, para la síntesis de moléculas orgánicas de alto valor agregado a partir de materias primas relativamente económicas ^[17, 19]. No obstante, muchas de las vías actuales para generar

estos productos son medioambientalmente peligrosas, ofrecen bajas tasas de conversión de un sólo paso y logran una selectividad hacia los productos que es más baja que la deseada ^[20].

La activación de los enlaces C-H en hidrocarburos es compleja, debido a que éstos son termodinámicamente estables y cinéticamente inertes. Por otra parte, el oxígeno molecular (O₂) en el estado de triplete es impedido cinéticamente para formar especies reactivas del oxígeno tales como radicales hidroxilo, hidroperóxido, o peróxido.

La oxidación aeróbica del enlace C-H, para R-CH₃ se muestra en las ecuaciones 5, 6 y 7:



Todos los pasos son fuertemente exotérmicos, con un total de -641 kJ mol⁻¹. El problema es que esa energía no está disponible para el primer paso de activación de los enlaces C-H y O₂. La energía de activación para la abstracción de hidrógeno por oxígeno en fase gas asciende a 213 kJ mol⁻¹. Dado que esta energía tiene que ser suministrada por un paso elemental aún más exotérmico, es difícil disipar el calor de reacción y detener el proceso al estado de alcohol o aldehído, de forma tal, que gran parte del sustrato termina como ácido o incluso CO₂.

La oxidación aeróbica de hidrocarburos es un proceso comercialmente importante para la obtención de compuestos oxigenados, tales como alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos y epóxidos ^[21]. No obstante, las condiciones de reacción son frecuentemente severas, las mezclas de reactivos son generalmente corrosivas (incluyendo Br- o Cl-) y las reacciones son frecuentemente no selectivas ^[22]. Tradicionalmente, las oxidaciones de hidrocarburos saturados han sido catalizadas por sales de metales con actividad redox o peróxidos, pero la preocupación medioambiental proporciona un fuerte incentivo para buscar reacciones catalíticas más benignas medioambientalmente ^[23]. En este contexto, el uso racional de semiconductores

apropiados y el control fino de las condiciones de reacción puede promover que se lleven cabo reacciones orgánicas con alta selectividad ^[18].

La oxofuncionalización fotocatalítica de hidrocarburos consiste en la síntesis de moléculas orgánicas con enlaces C-O funcionalizados, a partir de hidrocarburos simples, por medio de la activación del enlace C-H catalizada por un semiconductor con actividad fotocatalítica bajo irradiación de fotones con energía igual o superior a su banda de energía prohibida ($h\nu \geq E_{bg}$). Dentro de las reacciones de oxofuncionalización se pueden mencionar la conversión de alcanos a alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, la oxidación de alcoholes a los correspondientes aldehídos y cetonas, la epoxidación de olefinas y la monohidroxilación de hidrocarburos aromáticos ^[16] (Figura 1).

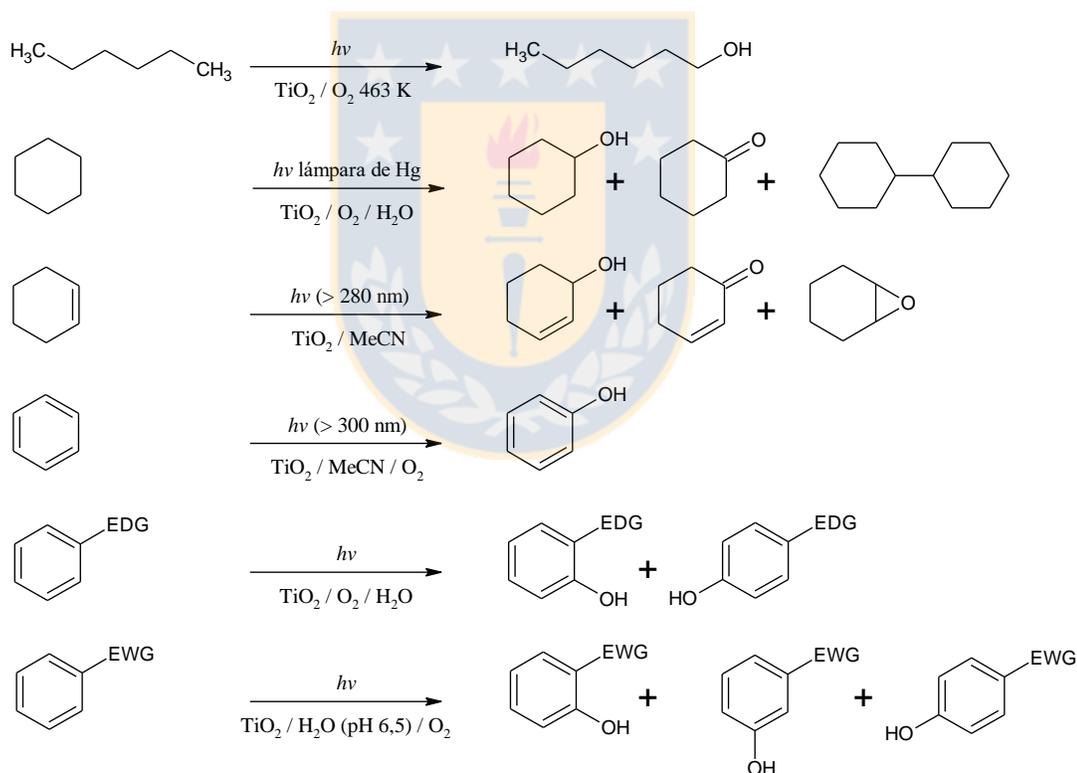


Figura 1: Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre fotocatalizadores basados en TiO_2 ^[16]. EDG: grupo dador de densidad electrónica y EWG: grupo sustractor de densidad electrónica. Fuente: Elaboración propia.

Los hidrocarburos oxidados en su carbono terminal son materias primas de interés para la industria química y farmacéutica. La oxidación regioselectiva de los grupos metilos terminales en alcanos es, sin embargo, una tarea difícil ^[24, 25].

Los productos de oxidación de ciclohexano son de gran importancia industrial. A nivel mundial, se produce una gran cantidad de ciclohexanol y ciclohexanona, la mayor parte para ser usado en la manufactura de productos de valor agregado, tales como Nylon-6 y Nylon-6,6 ^[26-28].

El ciclohexeno es un material de partida promisorio para la producción de ácido adípico empleando H₂O₂ como oxidante ^[29, 30]. El ciclohexeno puede ser epoxidado a epoxiciclohexano usando hidróperóxido como oxidante ^[31, 32]. La oxidación alílica de ciclohexeno produce alcoholes y cetonas α y β insaturadas (2-ciclohexen-1-ol y 2-ciclohexan-1-ona), los cuales son intermediarios importantes en la industria de fragancias, industria farmacéutica y síntesis orgánica ^[33-36].

La hidroxilación selectiva de arenos, a los fenoles correspondientes, es especialmente difícil a causa de que las reacciones de sustitución aromática usualmente no son regioselectivas y los productos fenólicos producidos inicialmente son más reactivos que el sustrato areno.

El fenol es considerado una de las sustancias químicas de uso industrial más importantes, debido a su amplios usos, tales como desinfectante, precursor de resinas fenólicas, reactivo en análisis químico y preservante farmacéutico. El actual proceso de manufactura del fenol comienza desde el benceno y consiste en tres etapas: alquilación de benceno a cumeno, oxidación de cumeno a hidróperóxido de cumeno y descomposición de este último a fenol y acetona. No obstante, este proceso multietapa tiene un bajo rendimiento global (menos de un 5%), requiere alta energía y genera subproductos no deseados tales como acetofenona, 2-fenilpropan-2-ol y α -metilestireno ^[37].

La oxidación selectiva de arenos desactivados, sustituidos con grupos sustractores de densidad electrónica, tales como nitrobenzenu no está bien documentada. ^[38] Por otra parte el tolueno, areno sustituido con un grupo dador de densidad electrónica, puede ser oxidado selectivamente a benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico y benzoato de bencilo. Siendo estos últimos, empleados como intermediarios en la manufactura de productos farmacéuticos, colorantes, preservantes, perfumes, plastificantes y pirorretardantes. Los

procesos comerciales para la oxidación selectiva del tolueno a esos intermediarios valiosos están basados en el uso de catalizadores metálicos y altas temperaturas ^[39].

La fotocatalisis reduce la barrera de activación para la abstracción de hidrógeno y permite que la reacción sea conducida bajo condiciones ambientales con las ventajas del empleo de fotocatalizadores inocuos, uso de oxígeno molecular como oxidante, ausencia de subproductos nocivos ^[40] y el potencial empleo del sol como una fuente de luz limpia y de bajo costo ^[41].

En éste trabajo se propone la oxofuncionalización de los hidrocarburos n-hexano, ciclohexano y ciclohexeno, benceno, tolueno y nitrobenzeno por medio de procesos de oxidación avanzada (POAs). Los POAs que se emplearán son los procesos Fenton, foto Fenton y fotocatalisis heterogénea por semiconductor.

1.2. Semiconductores fotocatalíticos

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos constituidos por átomos organizados en una red tridimensional. La combinación de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, generándose una configuración de estados deslocalizados muy próximos energéticamente entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida (E_{bg}) ^[42].

La banda de energía prohibida es la región angosta de energía entre la banda de valencia electrónicamente poblada y la banda de conducción vacía. Para muchos compuestos, a medida que incrementa el número N de unidades monoméricas en una partícula, la energía necesaria para fotoexcitar la partícula disminuye. En el límite cuando $N > 2000$ es posible terminar con una partícula que exhibe la estructura electrónica de bandas de un semiconductor, como se ilustra en la Figura 2, en la cual la banda de energía más alta ocupada (la banda de valencia) y la banda de energía más baja desocupada (la banda de conducción) están separadas por una banda de energía prohibida E_{bg} , una región carente de los niveles de energía permitidos en un cristal perfecto ^[43].

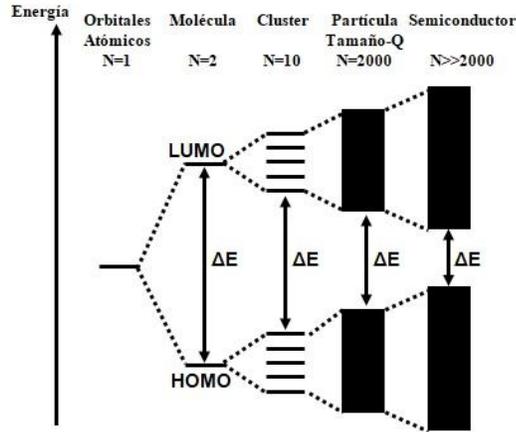


Figura 2: Cambio en la estructura electrónica de compuesto semiconductor a medida que el número N de unidades monoméricas presentes incrementa a clústeres de más de 2000. Fuente: Adaptado de Hoffmann 1995. ^[44]

Cuando un semiconductor fotocatalítico de tipo calcogenuro, tales como los óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ...) y los sulfuros (CdS , ZnS), es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior que su banda de energía prohibida ($h\nu \geq E_{bg}$), hay absorción de esos fotones y creación de pares electrón-hueco dentro del sólido ^[9], generándose de esta forma, fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia ^[45] (Figura 3). Simultáneamente, bajo la presencia de una fase fluida, ocurre una adsorción espontánea y, de acuerdo al potencial redox de cada adsorbato, procede la transferencia de un electrón desde el semiconductor hacia una molécula aceptora, mientras que el fotohuevo es transferido hacia una molécula dadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por una molécula dadora al semiconductor).

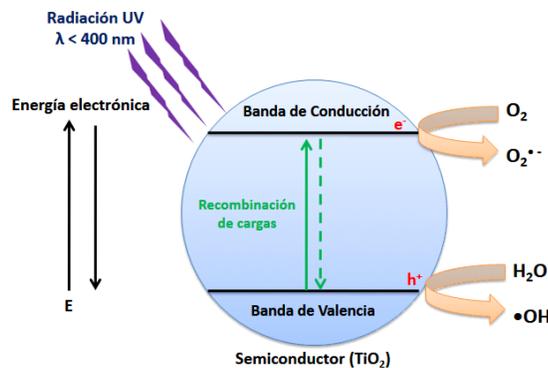


Figura 3: Diagrama de energía de bandas de un sólido semiconductor. Fuente: Elaboración propia.

Los oxihaluros de bismuto (BiOX , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) han sido recientemente empleados debido a que presentan actividad fotocatalítica bajo luz visible adicionalmente a adecuada estabilidad química y propiedades ópticas y eléctricas ^[46]. Los oxihaluros de bismuto cristalizan en una estructura laminar tetragonal matlockita (grupo espacial $P4/nmm$) la cual consiste de láminas de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ y doble capas de haluro (X^-) de forma alternada (Figura 4). Los oxioduro de bismuto pertenece a la familia de los oxihaluros de bismuto es exhibe el valor más bajo de banda de energía prohibida entre los oxihaluros de bismuto. El aumento del interés por estos materiales se debe a su baja toxicidad, estabilidad en agua, bajo costo y ruta de síntesis amigable con el medio ambiente así como su notable actividad fotocatalítica. Algunos autores han propuesto una dependencia entre la actividad fotocatalítica y los planos expuestos del oxioduro de bismuto. *Pan et al* ^[47], encontró que muestras de oxioduro de bismuto con una exposición preferencial de plano (1 1 0) presentan un desempeño fotocatalítico más alto que oxioduro de bismuto con planos (0 0 1) dominantes en la reacción de degradación de bisfenol A. Por otra parte, *Mera et al* ^[48] encontraron que el oxioduro de bismuto sintetizado a 217 °C presenta intensidades más bajas de los planos cristalinos (1 1 0) e intensidades más altas de los planos cristalinos (0 0 1) en comparación al oxioduro de bismuto sintetizado a 126 °C, presentando este último un mejor desempeño en la degradación fotocatalítica de ácido gálico.

En esta tesis se propone sintetizar sólidos semiconductores con actividad fotocatalítica (TiO_2 , TiO_2 dopado con hierro, TiO_2 dopado con nitrógeno, BiOCl , BiOBr y BiOI) para catalizar la oxofuncionalización selectiva de hidrocarburos bajo irradiación de luz visible y condiciones ambientales.

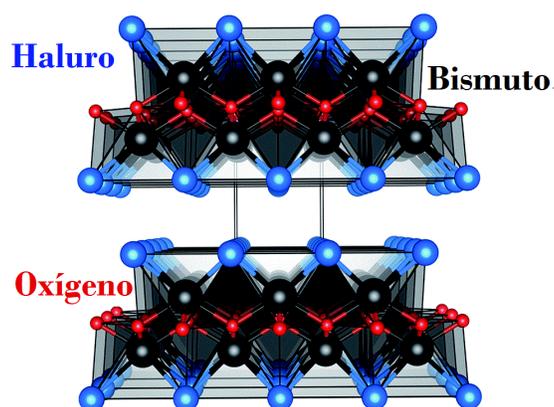


Figura 4: Estructura cristalina de los sistemas BiOX (grupo espacial $P4/nmm$) con estequiometría $X\text{-Bi-O-Bi-X}$. Los iones de bismuto, oxígeno y haluro se indican con negro, rojo y azul, respectivamente. Fuente: Adaptado de Bhachu et al 2016 ^[49].

1.3. Dióxido de titanio

Un gran número de materiales semiconductores han sido empleados como fotocatalizadores, sin embargo, debido a su bajo costo, alta fotorreactividad, no toxicidad, estabilidad química y biológica y fotoestabilidad ^[50], es generalmente aceptado que el TiO₂ y materiales basados en él, son los más apropiados para conducir reacciones fotocatalíticas.

Desde que Honda y Fujishima ^[51] observaron por primera vez la separación electroquímica de la molécula de agua fotoasistida por dióxido de titanio (TiO₂), en 1972, la fotocatalisis por semiconductores ha atraído la atención de la comunidad científica. El TiO₂ tiene tres estructuras cristalinas, anatasa, rutilo y brookita, sin embargo, la forma alotrópica anatasa presenta la más alta fotoactividad comparado con las otras formas de dióxido de titanio^[52].

La energía requerida que debe ser suministrada por los fotones, para la promoción de los electrones desde la banda de valencia hacia banda de conducción, depende de la banda prohibida de energía (E_{bg}) para el material específico. La banda prohibida de energía de TiO₂ es 3,2 eV para la fase cristalina anatasa ^[53, 54], la cual corresponde a fotones con una longitud de onda UV de 385 nm ^[55] (ecuación 8).



La recombinación de huecos y electrones en el TiO₂ es relativamente lenta comparado a materiales conductores eléctricos, por ejemplo, metales donde la recombinación ocurre inmediatamente (Ecuación 9).



El hueco fotoinducido puede oxidar una molécula dadora (D) adsorbida en la superficie del TiO₂ (Ecuación 10).



El electrón en la banda de conducción puede reducir una molécula aceptora (A) (Ecuación 11).



El fuerte poder oxidante de los huecos permite un paso de oxidación de un electrón de la molécula de agua para producir un radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (ecuación 12).



En general, en las reacciones fotocatalíticas sobre TiO_2 , los electrones son capturados, por ejemplo, por oxígeno molecular (O_2) el cual es convertido a anión superóxido, un agente oxidante. En contraste, los huecos pueden reaccionar con aniones hidróxidos superficiales y, en sistemas acuosos, moléculas de agua adsorbidas produciendo radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los radicales hidroxilo son muy reactivos y oxidan rápidamente especies orgánicas adsorbidas en la superficie de las partículas de TiO_2 .

En ésta tesis se realizará la oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano, ciclohexano y ciclohexeno, benceno, tolueno y nitrobenzono empleando una lámpara de haluros metálicos bajo condiciones de presión y temperatura ambiental empleando dióxido de titanio fase anatasa y materiales basados en éste.

1.4. Empleo de energía solar en fotocatalisis

En el contexto de la química *verde* y el desarrollo de procesos químicos sostenibles, es particularmente interesante el uso de luz solar como una fuente de energía renovable y bajo costo ^[44, 56]. La fotocatalisis inducida por luz solar ha atraído una gran atención debido a su conformidad con el concepto de la química *verde* en la promoción de energías alternativas, donde la energía solar es convertida en energía química, que puede ser usada, por ejemplo, en la degradación de colorantes ^[57] y tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica ^[58] y vitivinícola ^[59]. Estos procesos se llevan a cabo principalmente en sistemas homogéneos mediante procesos foto-Fenton. Por otra parte, existen muy pocos reportes acerca del empleo que luz solar en procesos fotocatalíticos sintéticos.

La amplia banda prohibida del TiO_2 confina su aplicación a la activación con luz ultravioleta. Dado que menos que el 5% del flujo solar que llega a la superficie terrestre pertenece a esta región espectral (Figura 5), la aplicación de luz solar natural debe ser mejorada para aplicaciones prácticas, ajustando la banda de energía prohibida del dióxido de titanio a la

región visible ^[60-62]. Un posible enfoque para afrontar esta situación es hacer el TiO₂ activo fotocatalíticamente más allá de su umbral de absorción de 400 nm mediante la creación de niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida o desplazar adecuadamente la banda de conducción (CB) y/o la banda de valencia (VB) de forma que los fotones de más baja energía sean capaces de excitar los electrones.

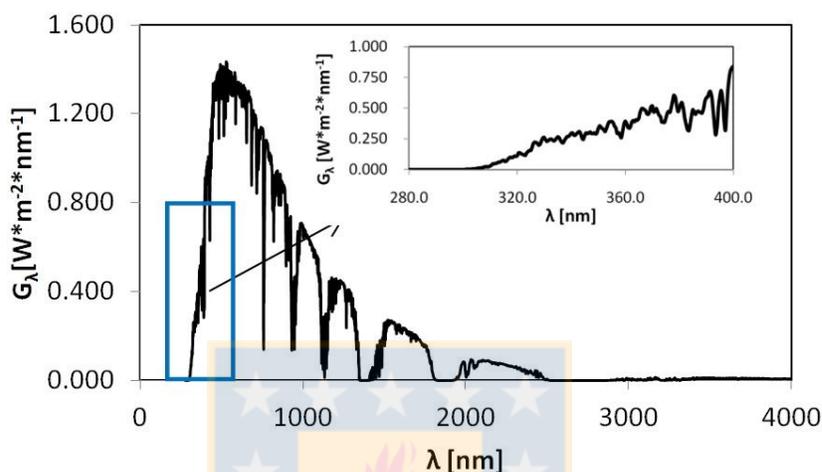


Figura 5: Espectro solar estándar terrestre AM1.5G. Se presenta inserto de la región ultravioleta. G_λ es la densidad de flujo espectral y λ es la longitud de onda fotónica. Fuente: Adaptado de *Paulescu et al 2013*. [63]

La estructura de bandas de los óxidos metálicos determina la energía de luz utilizable, es por esto que existen estudios relacionados al control de la estructura de bandas de este tipo de materiales ^[64-66]. Actualmente existen muchas maneras de modular la actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂, como las siguientes:

- control del tamaño de partículas, cristalinidad, y fases cristalinas (anatasa, rutilo, brookita y sus mezclas),
- dopaje con aniones ^[67, 68] o cationes ^[44] y
- modificación de superficie con metales ^[69] y semiconductores ^[43, 70-72].

La banda de energía prohibida del dióxido de titanio de forma anatasa es de 3,2 eV, mientras que la del rutilo es de 3,0 eV, lo que indica que la estructura cristalina determina la banda de energía prohibida inclusive si la composición es la misma. Cuando el tamaño de las

partículas es pequeño, la distancia que deben migrar los electrones y huecos fotogenerados, a los sitios de reacción en la superficie del catalizador, se hace más corta, lo que resulta es una disminución de la probabilidad de recombinación. Por otra parte, la fase cristalina, la cristalinidad y el tamaño de partículas afectan fuertemente la separación y migración de las especies transportadoras de carga en el semiconductor. Cuanto mayor es la calidad cristalina, menor es la cantidad de defectos. Estos últimos operan como centros de captura y recombinación de electrones y huecos fotogenerados, resultando en una atenuación de la actividad fotocatalítica.^[66]

Algunos iones metálicos tales como Fe, Cr, V, Mo y Co han sido empleados en modular la estructura electrónica y mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂^[73]. La presencia de iones metálicos en el dióxido de titanio en forma anatasa no modifica la posición de la banda de valencia^[74], en vez de esto, introduce nuevos niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida del TiO₂. La introducción de tales niveles de energía induce un desplazamiento de la banda de energía prohibida hacia longitudes de onda mayores y la absorción de luz visible a través de la transferencia de carga entre el dopante y la banda de conducción (o banda de valencia) o a través de una transición d-d en el campo cristalino.^[75] Entre los cationes metálicos, el Fe³⁺ ha atraído una atención especial debido al hecho de que el radio del Fe³⁺ (78,5 pm) es similar al del Ti⁴⁺ (74,5 pm), resultando en la inserción del ión Fe³⁺ dentro de la estructura cristalina del TiO₂. El efecto del Fe³⁺ como dopante aún es una contradicción. Algunos autores sugieren que éste tiene un efecto negativo, participando como un promotor que incrementa la tasa de recombinación de cargas, mientras que otros autores han reportado el efecto beneficioso del Fe³⁺ en aumentar la separación electrón/hueco e incrementar la actividad fotocatalítica^[73].

El dopaje con aniones^[76-80], especialmente con nitrógeno, ha mostrado un gran potencial en mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ bajo luz visible. El dopaje con nitrógeno puede existir como una interacción N-O, donde el N está próximo a posiciones intersticiales de tipo tetraédrico, las cuales pueden presentarse solas o junto con enlaces Ti-N, formados por la sustitución de aniones O por aniones N^[81]. Por otro lado, el dopaje con nitrógeno no sólo modifica las propiedades electrónicas del dióxido de titanio, sino que también induce la formación de vacancias de oxígeno, que pueden actuar como centros de captura de carga o recombinación, lo cual presenta una influencia crítica en la actividad catalítica.^[82, 83] La

modificación de superficie del catalizador con metales o semiconductores produce sitios activos y reduce la energía de activación para evolución de gases. ^[64]

En esta tesis se modificará la estructura de bandas del dióxido de titanio, por medio del dopaje con catión y anión, con el objetivo de desplazar la banda de energía prohibida del TiO₂ hacia la región del espectro visible. Se sintetizará TiO₂ dopado con nitrógeno y, TiO₂ dopado con hierro con distintas proporciones de dopante con el objetivo de encontrar la concentración óptima del catión dopante.

1.5. Factores que alteran la conversión y selectividad en una reacción fotocatalítica

Además de la banda de energía prohibida del material semiconductor existen otros factores de alteran la tasa de conversión y selectividad en una reacción fotocatalítica, como la concentración de catalizador, la polaridad del solvente, la presencia de especies aceptoras de electrones en el medio de reacción y la presencia de grupos sustractores y dadores de densidad electrónica, en el caso de compuestos aromáticos. ^[84-86]

1.5.1. Efecto de la carga de catalizador

En general, en cualquier reacción catalítica heterogénea, en un régimen no limitado por difusión, la duplicación de la concentración de catalizador lleva a una duplicación de la velocidad observable, no obstante, esto no se cumple para una reacción fotocatalítica heterogénea. Esto surge del hecho de que la velocidad de cualquier fotorreacción está dada por el producto del rendimiento cuántico y la intensidad de luz absorbida y, el último factor depende exponencialmente de la concentración de las especies que absorben luz (ecuación 13), por lo tanto, la región meseta de un diagrama de velocidad de reacción versus concentración de catalizador corresponde a la saturación de absorción de luz debido al incremento del número de partículas en suspensión y no a limitaciones difusionales (Figura 6, regiones B a C). De esta forma, es más eficiente llevar a cabo cualquier reacción fotocatalítica en el intervalo inicial de la región de meseta ^[87]. El incremento de la velocidad a bajas cargas de catalizador sugiere que la adición de más partículas de TiO₂ aumenta el número de sitios activos en la disolución. ^[14]

$$v = \Phi \times I_{abs}$$

Ecuación 13

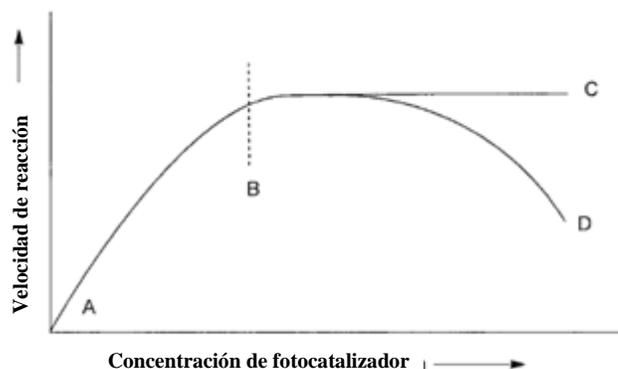


Figura 6: Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de fotocatalizador. Fuente: Adaptado de *Kisch, Horst 2010*.^[87]

1.5.2. Efecto del oxígeno y adsorción

La adsorción de un sustrato es un factor importante que puede controlar el mecanismo de reacción y la formación de productos. A su vez, la adsorción es influenciada por la naturaleza del medio de reacción, por ejemplo, la polaridad del solvente para reacciones en fase líquida y la humedad para reacciones que ocurren en la interface gas-sólida. En procesos fotocatalíticos que usan semiconductores dispersados, el oxígeno es el directo aceptor de electrones independientemente de si el objetivo es mineralización o fotosíntesis^[88]. El oxígeno molecular es fuertemente electrofílico. Su incremento en disolución reduce la velocidad de recombinación del par electrón/hueco y, por ende, es capaz de mantener el balance de cargas necesario para llevar a cabo un proceso fotocatalítico redox^[14, 84]. Además, experimentos realizados en ausencia de oxígeno molecular no muestran evidencia significativa de formación de productos, confirmando su participación en la fotorreacción.^[89]

1.5.3. Efecto del solvente

La oxidación fotocatalizada de alcanos en agua ocurre exclusivamente con radicales hidroxilo como especies activas. En solventes orgánicos, la oxidación puede seguir ocurriendo debido a la intervención de los grupos hidroxilo en la superficie del catalizador^[90]. Un solvente polar no hidrofílico, como acetonitrilo (CH_3CN), presenta la mejor opción para controlar la

reactividad oxidativa en la interface entre una mezcla de reacción líquida y un catalizador sólido irradiado.^[89]

En un trabajo acerca de la oxofuncionalización de ciclohexano sobre TiO₂ iluminado, usando suspensiones del semiconductor en el hidrocarburo puro, *Boarini et al*^[91] reportaron en 1998 la predominancia de la formación de ciclohexanona sobre ciclohexanol. En esta misma investigación, ellos demostraron que la polaridad del solvente tiene un efecto importante sobre el proceso de fotooxidación. Para ello compararon la formación de ciclohexanona y ciclohexanol en suspensiones iluminadas de TiO₂ tanto en ciclohexano puro como en una mezcla de ciclohexano/CH₂Cl₂ 1:1 y observaron que la tasa de formación global de ciclohexanol y ciclohexanona incrementa en la mezcla de solventes. En particular, la tasa de formación de ciclohexanol es significativamente más alta en la mezcla de solventes que en ciclohexano puro^[91]. Por otra parte, *Brusa y Grela 2005*^[92], reportaron que la oxidación fotocatalítica de ciclohexano puro produce ciclohexanona como producto principal y cantidades menores de ciclohexanol, con selectividad para ciclohexanol y ciclohexanona de 83% y 5%, respectivamente.

1.5.4. Efecto de sustituyente en la oxofuncionalización de compuestos aromáticos

El rendimiento de los compuestos monohidroxiados obtenidos de la oxidación fotocatalítica de compuestos aromáticos que contienen un grupo dador de densidad electrónica en suspensiones acuosas de TiO₂, indica que los principales productos son los *orto* y *para* isómeros mientras que el *meta* isómero no se encuentra presente o presente sólo en pequeñas cantidades. Completamente diferente fue el comportamiento exhibido por la oxidación fotocatalítica de compuestos aromáticos cuando un grupo sustractor de densidad electrónica estuvo presente en el anillo aromático, donde no se observó influencia en la orientación del sustituyente monohidroxiado, dado que todos los isómeros, *orto*, *meta* y *para* isómeros se formaron en cantidades significativas^[86].

El comportamiento de los compuestos aromáticos que contienen un grupo dador de densidad electrónica puede ser explicado por la estabilización del intermediario radicalario. En particular la contribución más alta a la estabilización es dada por la estructura con el electrón desapareado sobre el átomo de carbono enlazado al grupo dador de densidad electrónica

(Figura 7). Esa estructura resonante sólo puede existir cuando el radical hidroxilo ingresa en las posiciones *orto* y *para*. Por otra parte, podría haber sido esperada una predominancia del isómero *meta* en presencia de un grupo sustractor de densidad electrónica. No obstante ese comportamiento no fue observado y los tres isómeros fueron encontrados ^[85].

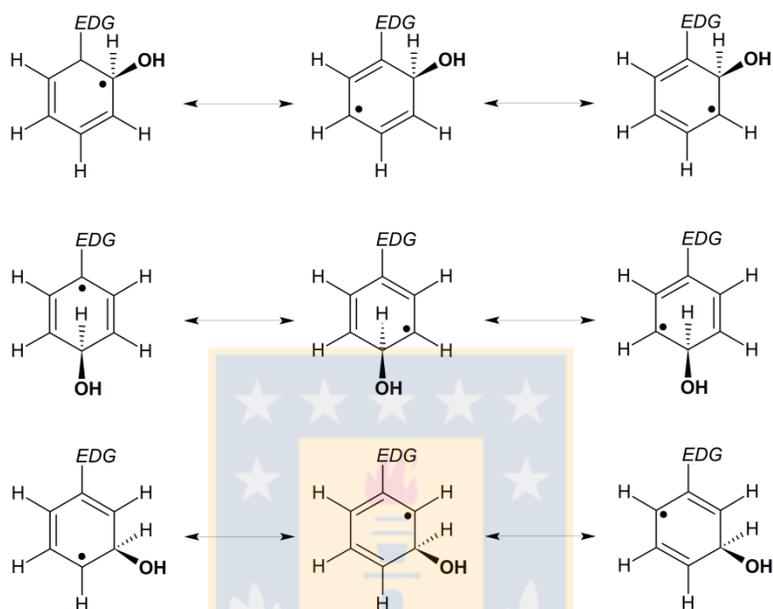


Figura 7: Estructuras resonantes de intermediarios radicalarios producidos durante la oxidación de un compuesto que contiene un grupo dador de densidad electrónica. Fuente: Elaboración propia.

En este trabajo se estudiará la reactividad de distintos hidrocarburos, incluyendo un compuesto aromático sustituido con un grupo dador de densidad electrónica y un compuesto aromático con un sustituyente sustractor de densidad electrónica (Figura 8), en sistemas fotocatalíticos que incluirán distintos materiales con conocida actividad fotocatalítica bajo el espectro visible.

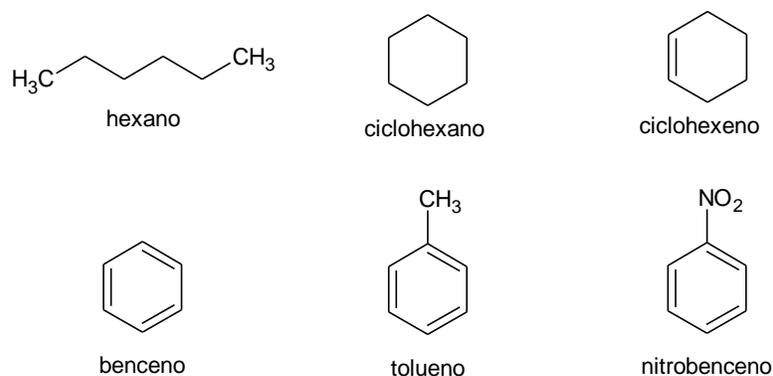


Figura 8: Estructuras de los distintos hidrocarburos que se emplearán en la obtención de productos oxofuncionalizados. Fuente: elaboración propia.

A pesar de la existencia de reportes relacionados a la síntesis de materiales con actividad fotocatalítica bajo luz visible, existen muy pocos reportes acerca del empleo de semiconductores con actividad fotocatalítica en la oxofuncionalización selectiva de hidrocarburos bajo luz visible y, menos aún, estudios sistemáticos que relacionen la reactividad de hidrocarburos con carbonos con distinta hibridación así como el estudio de la influencia de las propiedades estructurales y electrónicas de los fotocatalizadores y la polaridad de los solventes sobre la selectividad de conversiones fotocatalíticas desarrolladas en condiciones de temperatura y presión ambientales.

1.6. HIPÓTESIS

- Los hidrocarburos son oxofuncionalizables selectivamente bajo condiciones de temperatura y presión ambiental empleando radiación solar simulada como fuente de energía y semiconductores con actividad fotocatalítica. Además es posible modular la selectividad de estas reacciones cambiando las condiciones de reacción.



1.7. OBJETIVOS

1.7.1. Objetivo General

- Oxofuncionalizar hidrocarburos de forma selectiva a temperatura ambiental y presión atmosférica mediante el empleo de materiales con conocida actividad fotocatalítica bajo el espectro visible e irradiación de luz solar simulada.

1.7.2. Objetivos específicos

- Sintetizar dióxido de titanio
- Sintetizar dióxido de titanio dopado con hierro
- Sintetizar dióxido de titanio dopado con nitrógeno
- Sintetizar oxihaluros de bismuto (BiOCl , BiOBr y BiOI)
- Caracterizar las muestras de dióxido de titanio, dióxido de titanio dopado con hierro, dióxido de titanio dopado con nitrógeno y oxihaluros de bismuto mediante SEM, XRD de polvo, espectroscopia DR-UV-Vis e isothermas BET.
- Oxofuncionalizar hexano, ciclohexano, ciclohexeno, tolueno, benceno y nitrobenzeno bajo condiciones ambientales, empleando los semiconductores sintetizados.
- Identificar y cuantificar los productos oxofuncionalizados mediante GC-MS.
- Determinar el efecto de la fuente de irradiación en la selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de hidrocarburos.
- Determinar el efecto de la polaridad del solvente en la selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de hidrocarburos.

CAPÍTULO 2. - METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de materiales con actividad fotocatalítica

2.1.1. Síntesis de TiO₂ dopado con hierro

Las muestras de dióxido de titanio dopado con hierro fueron preparadas de acuerdo al procedimiento de síntesis descrito por *Qamar et al* ^[93]. En este procedimiento, se añadieron gota a gota 1.5 mL de isopropóxido de titanio(IV), Ti[OCH(CH₃)₂]₄, a 20 mL de etanol absoluto, y luego se adicionó las cantidades apropiadas de acetilacetonato de hierro (III), Fe[C₅H₇O₂]₃, en las razones molares de 0,5, 1,0 y 2,5 por ciento. La solución resultante fue dejada bajo agitación durante 30 minutos. Para desarrollar una hidrólisis controlada, se adicionaron gota a gota 50 mL de ácido acético 10% v/v a la solución. Luego, el vaso de precipitados con la solución resultante fue dejado sobre una placa calefactora a 100 °C hasta la evaporación total de los solventes. El gel seco obtenido fue pulverizado con la ayuda de un mortero de agata hasta la obtención de un polvo fino y secado a 70 °C. Finalmente, el precursor del dióxido de titanio dopado con hierro fue calcinado a 450 °C durante 24 h con una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ en aire.

Tabla 1: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro.

Fotocatalizador	Abreviación	Volumen de Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (mL) ^a	Masa de Fe[C ₅ H ₇ O ₂] ₃ (g)	Método de síntesis	Tratamiento térmico
Dióxido de titanio	TiO ₂	1,50	0	sol-gel	450 °C × 24 horas
Dióxido de titanio dopado con hierro al 0,5 %	0,5% Fe-TiO ₂	1,50	0,009	sol-gel	450 °C × 24 horas
Dióxido de titanio dopado con hierro al 1,0 %	1,0% Fe-TiO ₂	1,50	0,018	sol-gel	450 °C × 24 horas
Dióxido de titanio dopado con hierro al 2,5 %	2,5% Fe-TiO ₂	1,50	0,045	sol-gel	450 °C × 24 horas

^a Volumen de Ti[OCH(CH₃)₂]₄ calculado para generar aproximadamente 0,39 gramos de fotocatalizador considerando una reacción completa. Fuente: elaboración propia.

2.1.2. Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno

Las muestras de dióxido de titanio dopado con nitrógeno fueron preparadas de acuerdo al procedimiento de síntesis descrito por Zalas ^[94]. Se añadieron 15 mL de Ti[OCH(CH₃)₂]₄ a una solución conformada por 2 g de urea en 45 mL de etanol absoluto, seguido por la adición de 0.5 mL de ácido nítrico 65% y 3 mL de agua desionizada. La mezcla fue transferida a un reactor autoclave de acero inoxidable recubierto con teflón y fue mantenida a 80°C durante 48 h. El precipitado obtenido fue separado desde el residuo líquido mediante decantación y secado a 80 °C durante toda la noche. El sólido de coloración amarilla fue pulverizado con un mortero de agata y calcinado a 300 °C durante 2 h.

Tabla 2: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno.

Fotocatalizador	Abreviación	Volumen de Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (mL)	Masa de urea (g)	Método de síntesis	Tratamiento térmico
Dióxido de titanio	TiO ₂	1,5	0	sol-gel	450 °C × 24 horas
Dióxido de titanio dopado con nitrógeno	N-TiO ₂	15 ^a	2,00	sol-gel solvotermal	80 °C × 48 horas

^a Volumen de Ti[OCH(CH₃)₂]₄ calculado para generar aproximadamente 3,92 gramos de fotocatalizador considerando una reacción completa. Fuente: elaboración propia.

2.1.3. Síntesis de oxihaluros de bismuto

La síntesis de los fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto se realizó mediante el método de coprecipitación descrito por *Wang et al.* ^[95] Se disolvieron 10 mmoles de nitrato de bismuto(III) pentahidratado, Bi(NO₃)₃×5H₂O, en 100 mL de ácido acético 1.57 mol L⁻¹. Por otra parte se prepararon disoluciones de haluro mediante la disolución 10 mmoles de haluro de potasio (KX, X= Cl⁻, Br⁻, I⁻) en 100 mL de agua desionizada. La preparación de los distintos oxihaluros de bismuto se realizó mediante la adición gota a gota de la solución del haluro de potasio correspondiente a la solución de nitrato de bismuto hasta la formación de precipitado. El pH de la suspensión de oxihaluros de bismuto fue ajustado a un pH aproximado a 10 y la suspensión resultante fue dejada bajo agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Luego, la suspensión fue filtrada y el precipitado fue lavado con agua desionizada y secado a 70 °C.

Además fueron preparadas distintas muestras de oxiyoduro de bismuto mediante la metodología descrita anteriormente ajustando el pH de la suspensión, durante el envejecimiento del BiOI, a los valores 4, 6, 8 y 10, respectivamente, mediante la adición de hidróxido de sodio 1 mol L⁻¹. Estas muestras fueron rotuladas como BiOI-4, BiOI-6, BiOI-8 y BiOI-10, respectivamente.

Tabla 3: Resumen de síntesis de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto.

Fotocatalizador	Abreviación	Masa de Bi(NO ₃) ₃ ×5H ₂ O (g) ^a	Masa de KX (g)	Método de síntesis	Tratamiento térmico
Oxicloruro de bismuto	BiOCl	5,00	0,746	co-precipitación	Secado a 70°C
Oxibromuro de bismuto	BiOBr	5,00	1,190	co-precipitación	Secado a 70°C
Oxioduro de bismuto	BiOI	5,00	1,660	co-precipitación	Secado a 70°C

^a Masa calculada en base a 0,010 mol de Bi(NO₃)₃×5H₂O para producir 2,60, 3,05 y 3,52 gramos de BiOCl, BiOBr y BiOI, respectivamente considerando una reacción completa. Fuente: elaboración propia.

2.2. Caracterización de materiales con actividad fotocatalítica

Los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sintetizados fueron obtenidos mediante un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance usando como fuente radiación K_α de Cu usando como voltaje y corriente de trabajo 40 kV y 30 mA, respectivamente. La intensidad de los picos de difracción fue registrada en el rango angular 10-80° (2θ) con incrementos de 0.05 ° y una velocidad angular de 0.1° min⁻¹. El tamaño de cristal de las muestras de fotocatalizadores fue estimado usando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 14), donde D es el tamaño promedio de cristal, K es un factor de forma adimensional (0.94), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (Cu K_α = 0.154056 nm), β es el ancho del pico de máxima intensidad a la mitad de su altura, y θ es el ángulo de difracción.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 14

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa fueron registrados con un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Agilent Cary 5000. La banda de energía prohibida de las muestras de fotocatalizadores semiconductores fue determinada desde la gráfica de Tauc (Ecuación 15) obtenida a partir de los datos del espectro de reflectancia difusa usando la expresión relacional propuesta por Tauc, Davis y Mott ^[96, 97].

$$h\nu\alpha^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de vibración, α es el coeficiente de absorción, y A es una constante proporcional. El valor del exponente, n , denota la naturaleza de la transición electrónica en el semiconductor. Para una transición directa permitida n toma el valor de 2. El término α en la ecuación de Tauc es sustituido por la función de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$. La morfología de los fotocatalizadores fue observada por medio de microscopía electrónica de barrido usando un microscopio FEI-Nova NanoSEM 200. Además se realizaron isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K, usando un analizador de área superficial y tamaño de poro BELSORP-mini II.

2.3. Oxofuncionalización de hidrocarburos

La oxofuncionalización fotocatalítica de 25 mL de n-hexano, ciclohexano, ciclohexeno, benceno, tolueno y nitrobenceno fue realizada en balones de vidrio de dos cuellos de fondo redondo acoplados a condensadores de reflujo refrigerados por agua, en presencia de 25 mg de fotocatalizador (1 g L^{-1}) y 25 mL de agua calidad nanopura. En cada caso, los sistemas fueron saturados con aire a 1 atm y agitados magnéticamente durante los 180 minutos de reacción. El tiempo de reacción elegido para el desarrollo de las reacciones de oxofuncionalización fotocatalítica se estableció a partir de experimentos preliminares de oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano, ciclohexeno y ciclohexano con el fotocatalizador comercial Degussa P25 (1 g L^{-1}) y una lámpara de xenón de 8000 K, como fuente de irradiación. En estos experimentos se evaluó la selectividad hacia los respectivos productos en función del tiempo de reacción Figura 9. La selectividad fue calculada como el cociente entre el área del pico cromatográfico del respectivo producto de reacción y la suma de las áreas de todos los productos generados. En la Figura 9 se observa se observa que el equilibrio de la reacciones de

oxofuncionalización de n-hexano, ciclohexano y ciclohexeno (Figuras 9A, 9B y 9C, respectivamente) se alcanza cerca de los 120 minutos de fotorreacción.

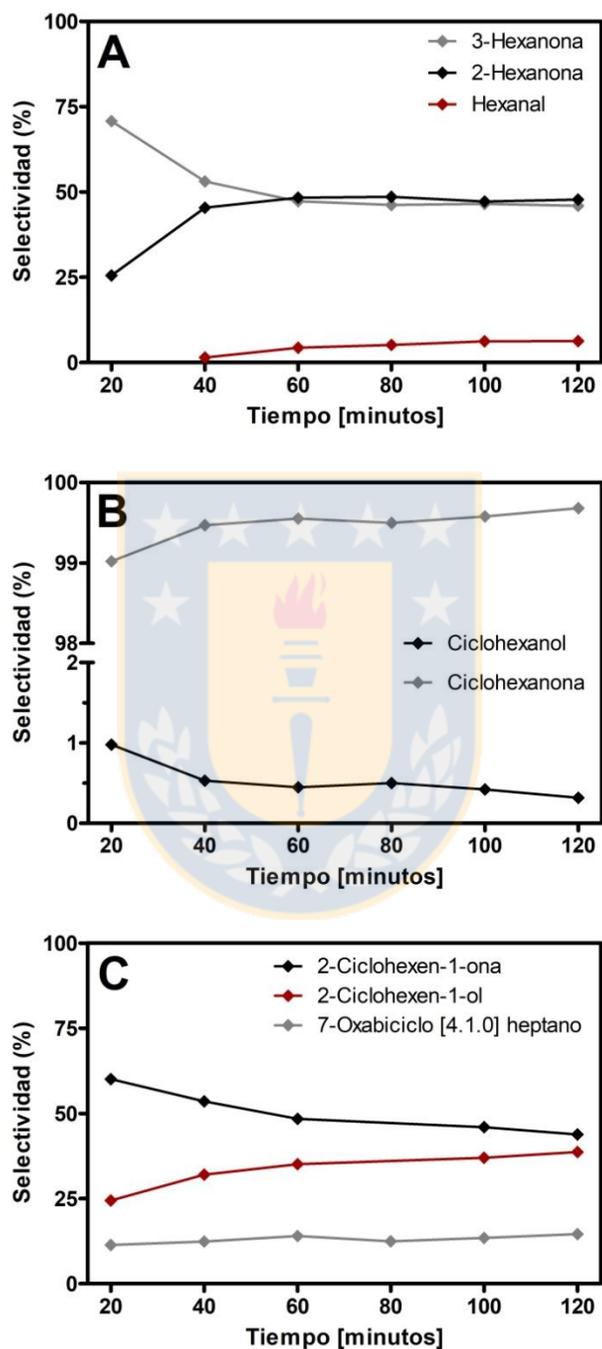


Figura 9: Experimentos preliminares de selectividad de conversión fotocatalítica de hidrocarburos en función del tiempo empleando una concentración de TiO_2 de 1g L^{-1} bajo irradiación de una lámpara de xenón de 8000K. **A.** n-hexano, **B.** ciclohexano y **C.** ciclohexeno. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 10 se presenta la configuración del reactor fotocatalítico en el cual se desarrollaron las reacciones de oxofuncionalización fotocatalítica de los hidrocarburos. Las reacciones fotocatalíticas fueron realizadas bajo irradiación de luz visible, generada por una lámpara de haluros metálicos de 400 vatios (Osram Powerstar HQI-E 400 W/D Pro Daylight). El espectro de emisión de la lámpara (Figura 11) fue registrado con un espectrómetro de fluorescencia (LS-45, Perkin Elmer) en modo luminiscencia.

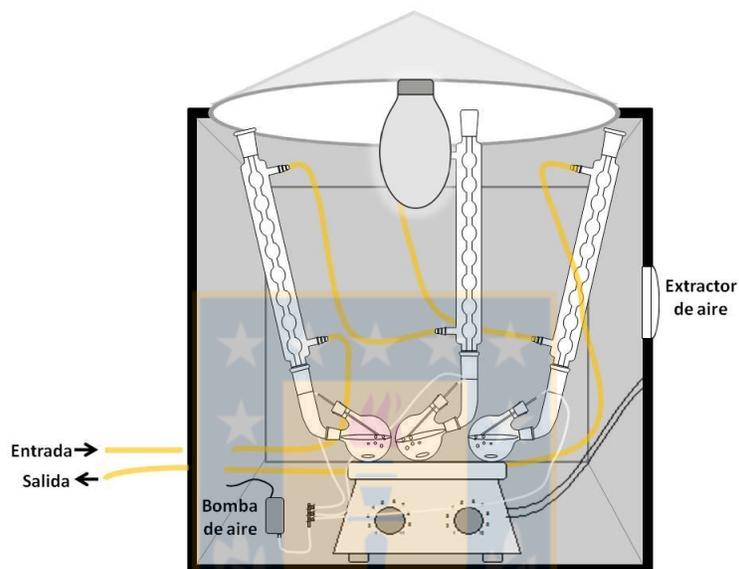


Figura 10: Modelo de reactor empleado en oxidación fotocatalítica. Fuente: elaboración propia.

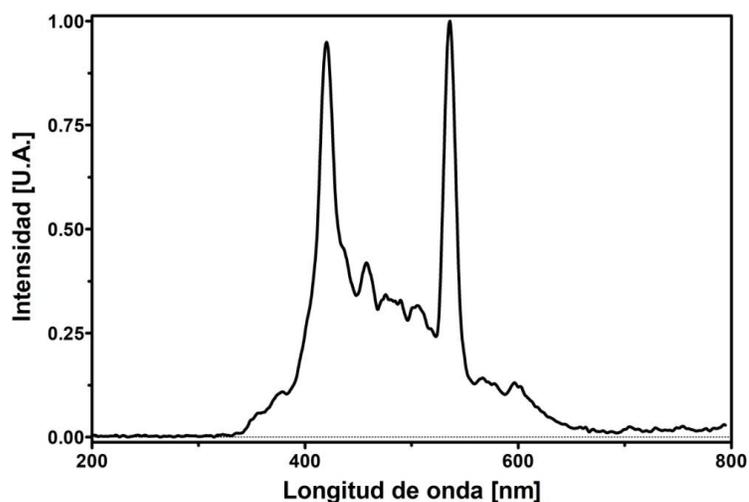


Figura 11: Espectro lámpara de haluros metálicos Osram Powerstar HQI-E 400 W/D. Fuente: elaboración propia.

2.4. Obtención de cromatogramas de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de hidrocarburos

Los cromatogramas de los productos obtenidos a partir de la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de los distintos hidrocarburos se realizó mediante la inyección de 1 μL de la alícuota tomada a los 180 minutos de reacción en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II acoplado a un detector de ionización por llama equipado con una columna HP-5MS (5% fenil-95% dimetilpolisiloxano). En el caso de las alícuotas de ciclohexeno se inyectaron 0.2 μL debido a la saturación del detector. La temperatura del inyector fue fijada a 200 $^{\circ}\text{C}$ mientras que la temperatura del detector fue fijada a 180 $^{\circ}\text{C}$. Como gas portador se utilizó nitrógeno a un flujo de 1 mL min^{-1} . El programa de temperatura empleado en todos los casos corresponde a una isoterma. Las temperaturas de horno durante el registro de los cromatogramas de las muestras obtenidas a partir de la oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano, ciclohexano, ciclohexeno, benceno, tolueno y nitrobenzono fueron 55, 55, 91, 100, 120 y 280 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

2.5. Identificación de hidrocarburos oxofuncionalizados

En orden de identificar los compuestos obtenidos desde la oxidación fotocatalítica de ciclohexano, se tomó una alícuota desde la mezcla de reacción, desde la cual 1,0 μL se inyectó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Los análisis fueron desarrollados en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Series II acoplado a un detector selectivo de masas cuadrupolo. Los analitos fueron separados en una columna Hewlett Packard 5% fenil-95% dimetilpolisiloxano. El programa de temperatura empleado fue el mismo utilizado para cada analito en la inyección realizada en el cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama. Se usó helio como gas portador a un flujo de 1 mL min^{-1} . La adquisición de los datos fue realizada en modo corriente iónica total (TIC). La temperatura del inyector fue fijada a 250 $^{\circ}\text{C}$ mientras que la temperatura de la fuente de iones a 280 $^{\circ}\text{C}$. La identificación se realizó mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos con los registrados en la librería de espectros de masas NIST 05.

2.6. Determinación de concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano

En orden de cuantificar los productos de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano se construyó una curva de calibración por triplicado empleando estándares de ciclohexanol y ciclohexanona. Los distintos puntos de la curva de calibración fueron preparados mediante dilución de los estándares de ciclohexanol y ciclohexanona en ciclohexano. Las concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona obtenidas tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano, con cada uno de los fotocatalizadores estudiados, fueron calculadas mediante interpolación en la curva de calibración.

2.7. Experimentos de resonancia paramagnética de espín (EPR) *in situ*

Con el objeto de investigar la formación de especies radicalarias durante la oxidación de ciclohexano sobre la superficie fotoactivada de fotocatalizadores, se desarrollaron experimentos de resonancia paramagnética electrónica *in situ* con un espectrómetro EPR EMX micro 6/1 Bruker, trabajando en la banda X equipado con una cavidad resonadora Bruker Super High QE, *N-tert*-butil- α -fenilnitrona (PBN) como *spin trapping*. Para esto, 1 mg de cada catalizador fue dispersado en 1 mL de ciclohexano que contiene 10 mmol L⁻¹ de PBN y 0,1 % agua calidad nanopura (v/v). La reacción fue iniciada con el encendido de la fuente de irradiación. El sistema de reacción fue saturado con aire durante el tiempo de reacción. La reacción fue llevada a cabo en un tubo de muestras para RPE (ER 221TUB/, 4 mm I.D.) dentro de la cavidad RPE irradiada con la lámpara de haluros metálicos mencionada en el apartado anterior. Las mediciones fueron desarrolladas a temperatura ambiente. Las condiciones instrumentales típicas fueron: centro de campo, 3514G; ancho de barrido, 200G; potencia de microondas, 20 dB; modulación de frecuencia, 100 kHz; tiempo constante 0,01 ms; tiempo de barrido, 30 s; modulación de amplitud, 1,00 G; y ganancia de receptor, 30 dB.

2.8. Optimización de rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona en la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano disuelto en acetonitrilo usando el fotocatalizador comercial dióxido de titanio Degussa P25

Muchos procesos de medición química pueden ser vistos como sistemas que consisten de input, transformación y output. El input de un sistema se define como una cantidad o cualidad que puede tener una influencia sobre el sistema de estudio. Un factor es definido como uno de los elementos que contribuyen a un resultado o situación particular, es decir, es un input que tiene una influencia sobre el sistema. Los diferentes valores que toma un factor se denominan niveles. Por otra parte el output se define como una cantidad o cualidad que puede ser influenciada por el sistema. Los outputs del sistema que son influenciados por el sistema son llamadas respuestas.

El tercer elemento básico de la teoría general de sistema es la transformación. La transformación es el nexo entre los factores y las respuestas de un sistema, transformando los factores del sistema en respuestas del sistema. La descripción de cómo se comporta el sistema, o se piensa como se comporta, se llama modelo.

Para los sistemas químicos que tienen más de una variable independiente o factor (sistema multifactorial), el método de un factor cada vez conduce a una comprensión incompleta del comportamiento del sistema, resultando confuso y carente de capacidad predictiva. Lo anterior puede ser evitado con la aplicación de diseños experimentales diseñados apropiadamente y modelos multifactoriales adecuados.

El diseño factorial es una clase de diseño experimental que es usado frecuentemente para estudiar superficies de respuesta multifactoriales. El término factorial indica que varios factores son variados simultáneamente en forma sistemática. Estos diseños permiten obtener la información deseada usando la menor cantidad de experimentos posibles así como permitir estimar la sensibilidad de la respuesta a las variaciones de los factores. Otra ventaja de los diseños factoriales es que pueden ser usados para revelar la existencia de factores de interacción cuando éstos están presentes en el sistema.

Tabla 4: Diseño experimental empleado en determinación de rendimiento óptimo de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25.

Experimento	Carga de fotocatalizador (g L ⁻¹)	Concentración de agua (mmol L ⁻¹)
1	4,9 (-1)	2226 (-1)
2	6,2 (1)	2226 (-1)
3	4,9 (-1)	2666 (1)
4	6,2 (1)	2666 (1)
5	4,6 (-√2)	2446 (0)
6	6,4 (√2)	2446 (0)
7	5,5 (0)	2135 (-√2)
8	5,5 (0)	2757 (√2)
9	5,5 (0)	2446 (0)
10	5,5 (0)	2446 (0)
11	5,5 (0)	2446 (0)

Fuente: elaboración propia.

Para obtener un rendimiento óptimo de ciclohexanol a partir de la oxofuncionalización fotocatalítica de 25 mL de solución que contiene 0,5 mL de ciclohexano en acetonitrilo, se desarrolló un diseño experimental basado en un diseño central compuesto circunscrito, compuesto de un diseño factorial de dos niveles (con niveles -1 y +1), puntos estrella (con niveles de -1,414 y +1,414) y replicas del punto central (Tabla 4 y Figura 12).

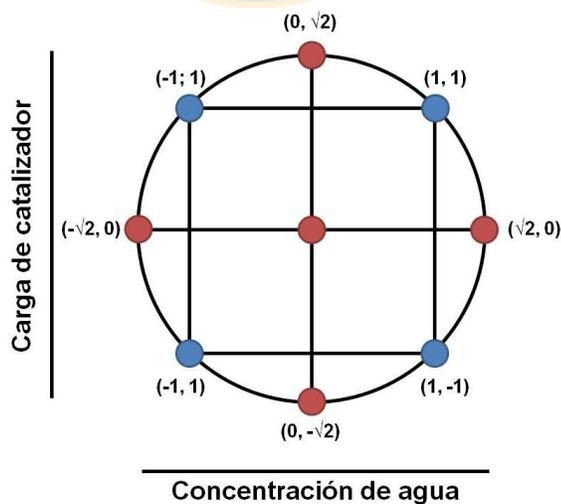


Figura 12: Esquema de diseño experimental central compuesto circunscrito con puntos estrella. Fuente: elaboración propia.

Los factores experimentales seleccionados para el diseño experimental fueron la concentración de agua (2226 - 2666 mmol L⁻¹) y la carga de catalizador (4,88 - 6,16 g L⁻¹). El rango de concentración de agua y el rango de carga de catalizador fueron determinados de acuerdo a estudios previos del punto de máxima inclinación. El factor respuesta fue definido como el rendimiento en μ moles de ciclohexanol después de 180 minutos de irradiación con la lámpara de haluros metálicos. En orden de obtener el polinomio asociado al sistema de reacción y construir la gráfica de superficie de respuesta, los datos obtenidos fueron analizados usando el software de diseño de experimentos y optimización Modde 7.0. El modelo fue validado estadísticamente con el mismo software usando el análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza de un 90%.



CAPÍTULO 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de fotocatalizadores

Los difractogramas de las muestras de polvo de los fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con hierro son mostrados en la Figura 13 y los difractogramas de las muestras de dióxido de titanio dopado con nitrógeno son mostrados en la Figura 14. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de dióxido de titanio dopado con hierro y dióxido de titanio dopado con nitrógeno fueron asignadas a la fase anatasa de dióxido de titanio (tarjeta JCPDS N° 4-477).

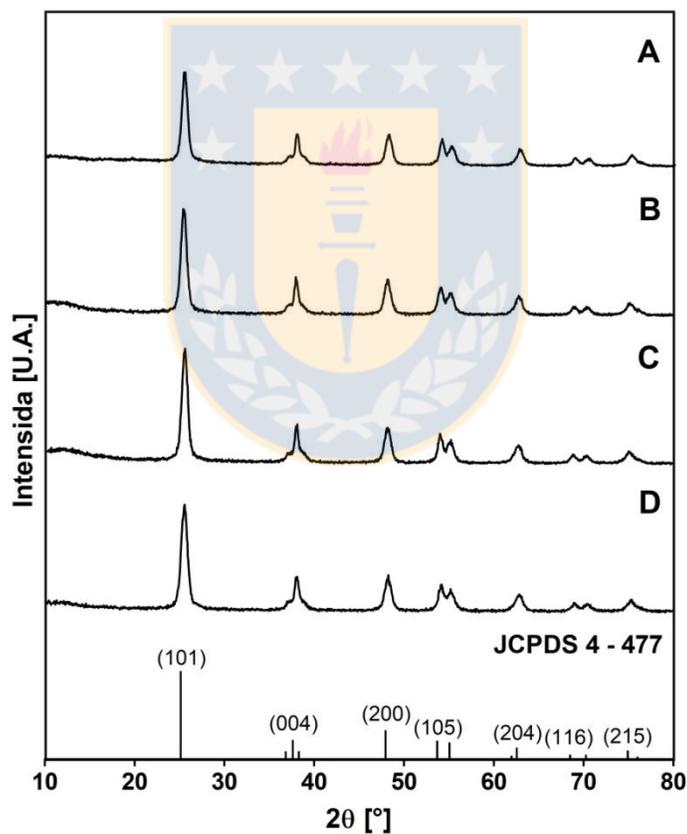


Figura 13: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. **A.** TiO₂, **B.** 0,5% Fe-TiO₂, **C.** 1,0% Fe-TiO₂ y **D.** 2,5% Fe-TiO₂. Fuente: elaboración propia.

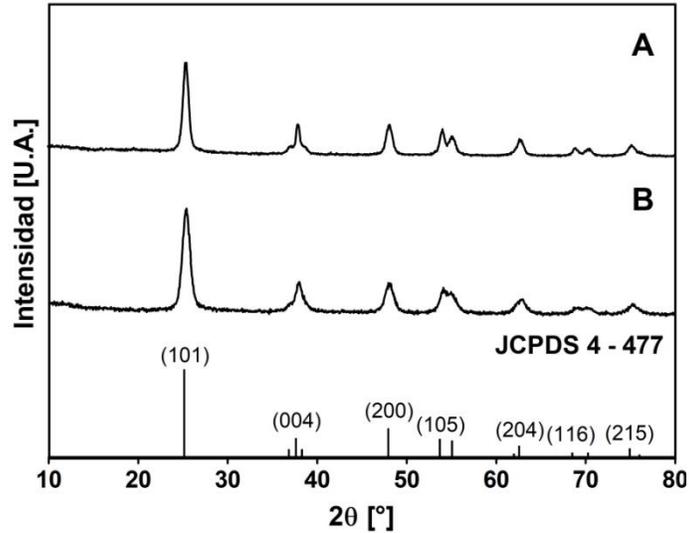


Figura 14: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. **A.** TiO_2 y **B.** N-TiO_2 . Fuente: elaboración propia.

Por otra parte los patrones de difracción de las muestras de polvo de oxiclورو de bismuto (Figura 15), oxiyoduro de bismuto y oxiclورو de bismuto fueron asignados a la fase tetragonal de BiOCl (tarjeta JCPDS N° 6-249), fase tetragonal de BiOBr (tarjeta JCPDS N° 78-348) y a la fase tetragonal de BiOI (tarjeta JCPDS N° 78-348), respectivamente. De forma notable, el patrón de difracción de rayos X de la muestra de BiOI exhibió una señal intensa a $31,7^\circ$ (2θ) asignada al plano hkl (1 1 0). *Pan et al*^[47] reportó que un catalizador basado en BiOI con una exposición preferencial de planos (1 1 0) exhibe una mejor actividad catalítica que catalizadores de BiOI con otro tipo de planos expuestos. Ellos atribuyen esa actividad a la capacidad de los planos (1 1 0) de general radicales $\bullet\text{OH}$ de forma directa. De forma similar, *Mera et al*^[48] reportaron que fotocatalizadores de oxiyoduro de bismuto con exposición preferencial de planos (1 1 0) presentan un mejor desempeño fotocatalítico que catalizadores de oxiyoduro de bismuto con exposición preferencial de planos (0 0 1). Otros autores han presentado evidencia que sugiere que la exposición de los planos (1 1 0) contribuyen a una heterounión efectiva entre los planos (1 1 0) y (0 0 1) inhibiendo la recombinación de transportadores de cargas. Sin embargo, ha sido reportado que la exposición de planos (1 1 0) y (0 0 1) depende del valor de pH de la coprecipitación en la síntesis de BiOBr . En ese trabajo, la razón de exposición de planos (1 1 0) / (0 0 1) fue de 9,7 para BiOBr a un pH de precipitación cercano a 10. Esos resultados son concordantes con la tendencia reportada por *Li et al.*^[98]

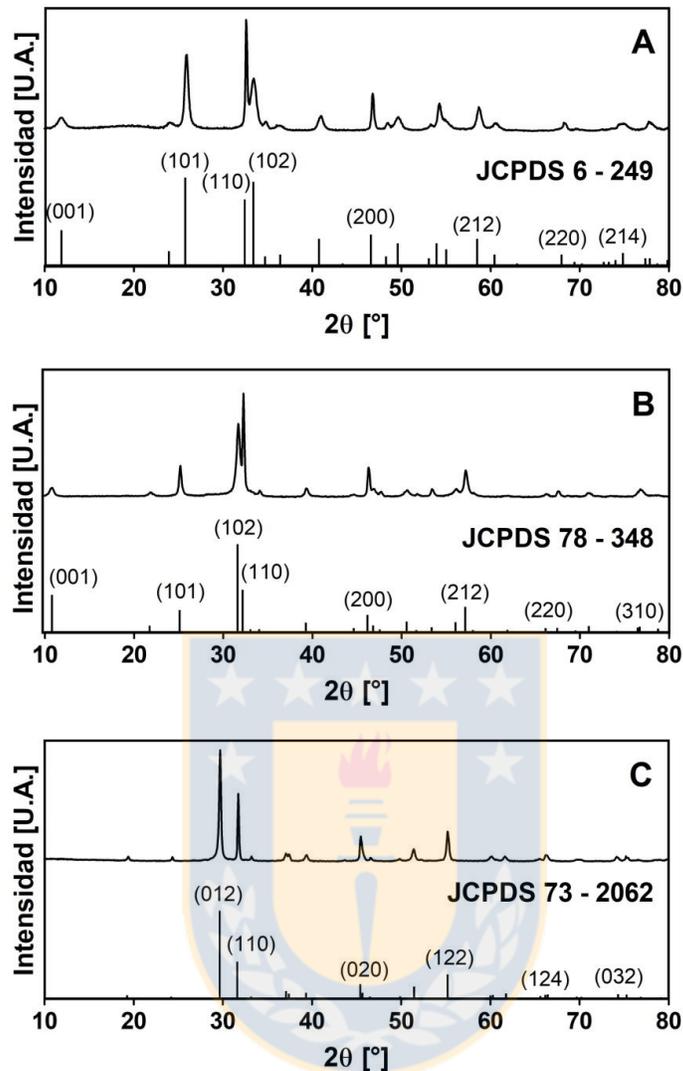


Figura 15: Patrón de difracción de rayos X de polvo de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. **A.** BiOCl, **B.** BiOBr y **C.** BiOI. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 16 se muestra la gráfica de la función de Kubelka-Munk versus la energía de la radiación absorbida por los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. Se observa un desplazamiento de la banda prohibida hacia menores energías asociado al incremento de la cantidad de hierro usado como dopante (Figuras 16A, 16B, 16C y 16D; Tabla 5). Esta observación es similar a la observada por *Qamar et al* ^[93], quienes atribuyen ese desplazamiento en la banda de energía prohibida a la superposición de los orbitales 3d del hierro, 3d del titanio y los orbitales 2p del oxígeno, lo cual induce eventualmente la absorción de fotones con mayores longitudes de onda por parte del dióxido de titanio.

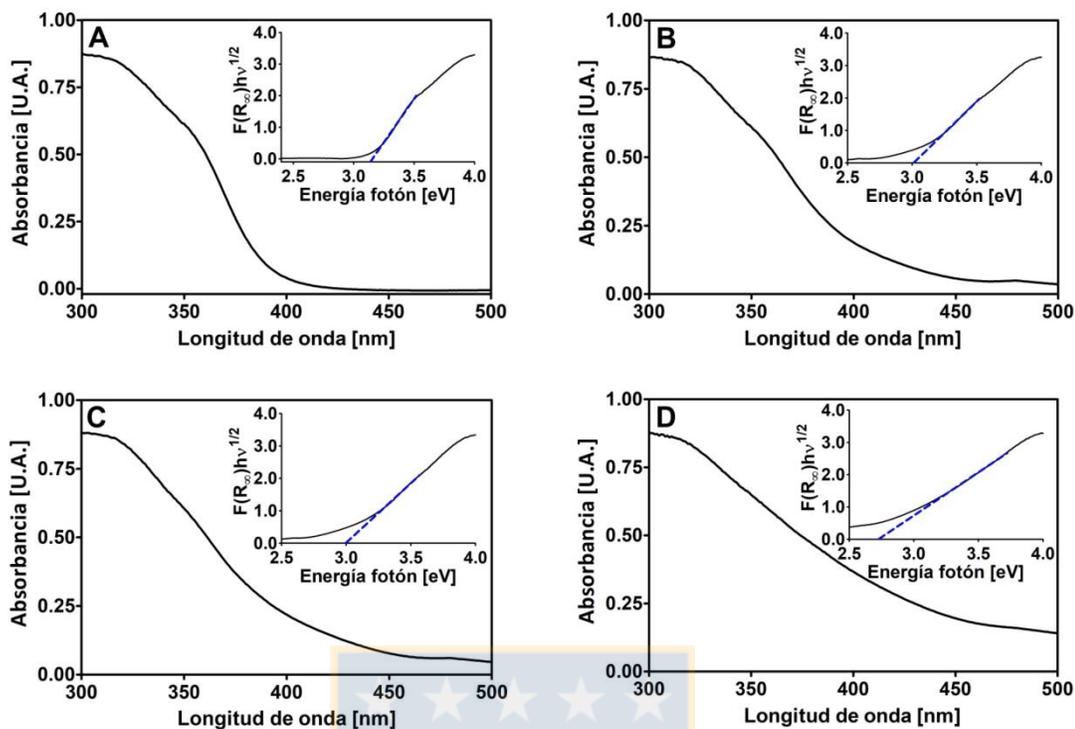


Figura 16: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. **A.** TiO_2 , **B.** 0,5% Fe- TiO_2 , **C.** 1,0% Fe- TiO_2 y **D.** 2,5% Fe- TiO_2 . Fuente: elaboración propia.

La Figura 17 muestra la gráfica de Tauc de la muestra de dióxido de titanio dopado con nitrógeno. Se observa a una disminución de 0,01 eV de la banda de energía prohibida con respecto a banda de energía prohibida del dióxido de titanio no dopada (17A). Además, en la Figura 17B se puede observar que la muestra de dióxido de titanio dopado con nitrógeno presenta absorción en la región del visible ($> 400 \text{ nm}$).

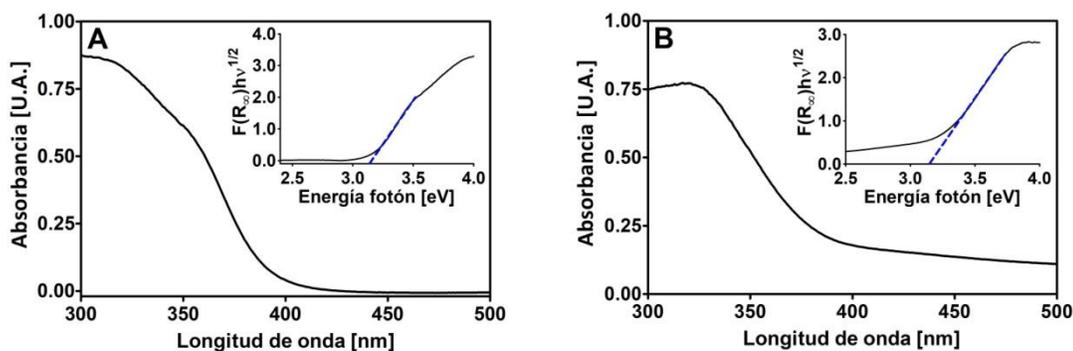


Figura 17: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. **A.** TiO_2 y **B.** N-TiO_2 . Fuente: elaboración propia.

Nieto et al^[99], reportaron la síntesis y caracterización de dióxido de titanio dopado con urea. En el análisis de infrarrojo de las muestras de dióxido de titanio dopadas con nitrógeno presentan bandas de absorción a los 1410 y 1160 cm^{-1} que corresponden a estiramientos de enlaces N=O y N-O , respectivamente, típicos de nitrito monodentado coordinado a un centro metálico. Por otra parte, también encontraron bandas de absorción en el infrarrojo a los 1050 y 1330 cm^{-1} , que corresponden típicamente a hiponitrito. Con respecto a lo anterior, es posible deducir, que durante la síntesis de dióxido de titanio dopado con nitrógeno, este último fue introducido en forma de nitrito e hiponitrito al igual que el material sintetizado por *Nieto et al*.

En la Figura 18 se muestra la gráfica de la función de Kubelka-Munk versus la energía de la radiación absorbida por los fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto, en estos materiales se observa que la banda de energía prohibida disminuye en función de un incremento del número atómico del halógeno.

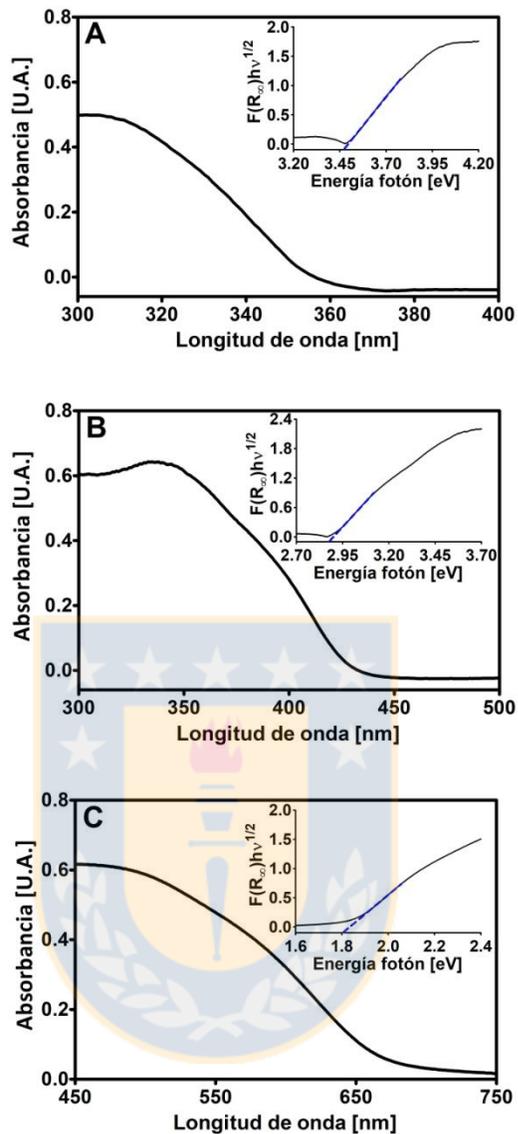


Figura 18: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. **A.** BiOCl, **B.** BiOBr y **C.** BiOI. Fuente: elaboración propia.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras dióxido de titanio no dopado, dióxido de titanio dopado con hierro al 0,5%, dióxido de titanio dopado con hierro al 1,0% y dióxido de titanio dopado con hierro al 2,5% (Figuras 19A, 19B, 19C y 19D, respectivamente) corresponden a curvas de tipo IV y contienen histéresis, sugiriendo que estas muestras están conformadas por materiales mesoporosos.

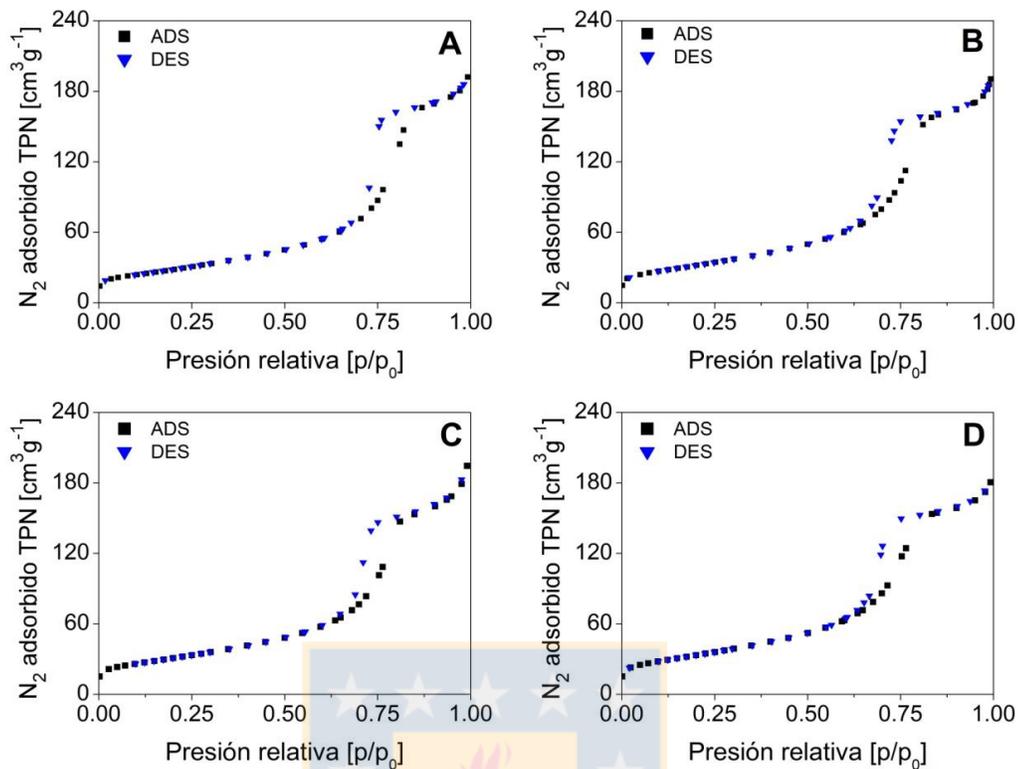


Figura 19: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. **A.** TiO₂, **B.** 0.5% Fe-TiO₂, **C.** 1.0% Fe-TiO₂ y **D.** 2.5% Fe-TiO₂. Fuente: elaboración propia.

Las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K de la muestras dióxido de titanio sin dopar y dióxido de titanio dopado con nitrógeno (Figuras 20A y 20B, respectivamente), al igual que las muestras de dióxido de titanio dopado con hierro, corresponden a curvas de tipo IV y contienen histéresis, sugiriendo que estas muestras están conformadas por materiales mesoporosos.

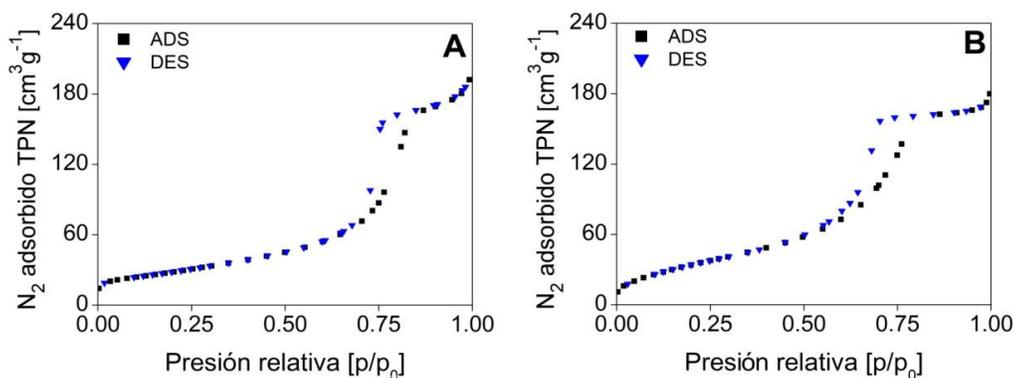


Figura 20: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. **A.** TiO₂ y **B.** N-TiO₂. Fuente: elaboración propia.

Las muestras de oxiclورو de bismuto, oxibromuro de bismuto y oxioduro de bismuto (Figura 21A, 21B y 21C, respectivamente) presentaron isothermas de adsorción-desorción de tipo II, sugiriendo que estos materiales corresponden a materiales no porosos o posiblemente macroporosos.

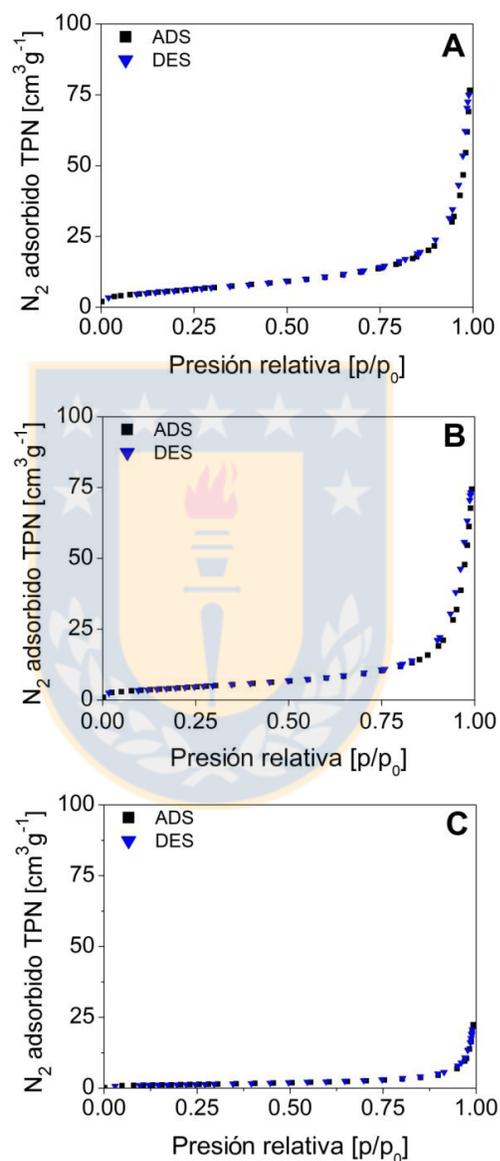


Figura 21: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. A. BiOCl, B. BiOBr y C. BiOI. Fuente: elaboración propia.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro se muestran en la Figura 22. La muestra de dióxido de titanio sin dopar (Figura 22A) presentó partículas esféricas comprendidas entre los 11 y 15 nm de diámetro, mientras que las muestras de dióxido de titanio dopado con hierro al 0,5% y dióxido de titanio dopado con hierro al 1,0% (Figuras 22B y 22C, respectivamente) presentaron partículas comprendidas entre los 9 y 12 nanómetros de diámetro. Por contraste, las muestra de dióxido de titanio dopado con hierro al 2,5% (Figura 22D) presentó partículas más pequeñas de 7 a 8 nm de diámetro. Esos resultados son concordantes con las áreas superficiales específicas calculadas desde las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, los cuales muestran una tendencia de aumento del área superficial en función de la cantidad de hierro como dopante.

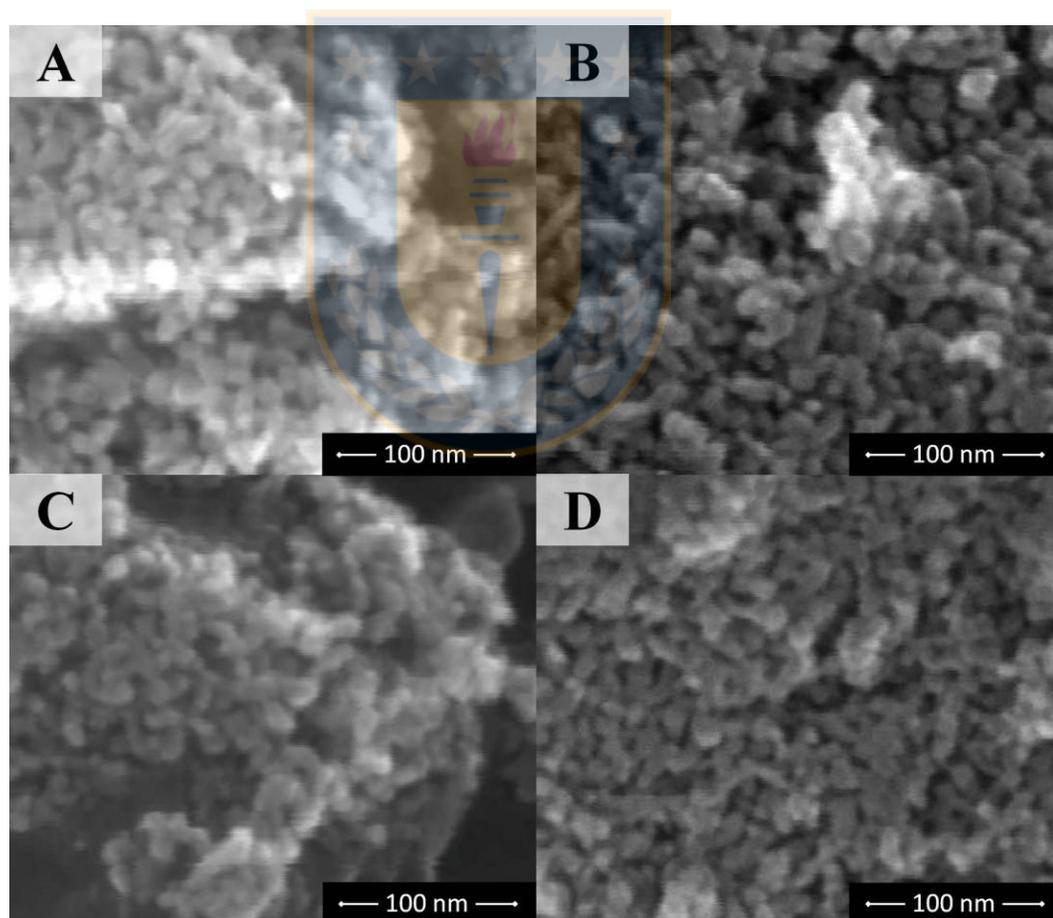


Figura 22: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con hierro. **A.** TiO_2 , **B.** 0.5% $Fe-TiO_2$, **C.** 1.0% $Fe-TiO_2$ y **D.** 2.5% $Fe-TiO_2$. Fuente: elaboración propia.

La muestra de dióxido de titanio dopado con nitrógeno presentó partículas esféricas de aproximadamente 8 a 10 nm de diámetro (Figura 22B). Ese resultado es concordante con el tamaño de partícula de esa muestra estimado desde la ecuación de Scherrer de 9,0 nm. El contenido de nitrógeno de la muestra de dióxido de titanio dopado con hierro fue determinado mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplada a la microscopía electrónica de barrido. Este análisis arrojó que el contenido de nitrógeno en la muestra es de 8.27 % (p/p).

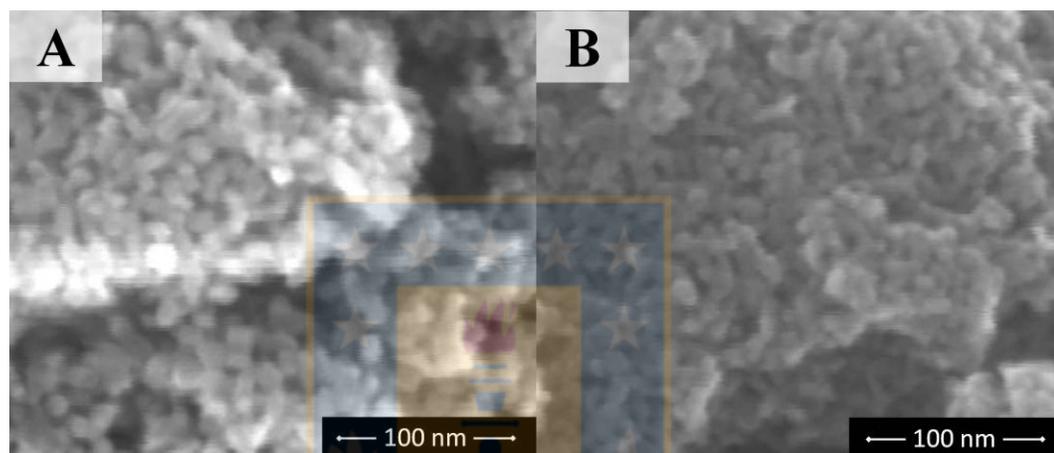


Figura 23: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con nitrógeno. A. TiO_2 y B. N-TiO_2 . Fuente: elaboración propia.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de oxihaluros de bismuto revelaron que estos materiales están conformados por nanohojas de un grosor aproximado de 5 nm. La muestra de oxicloruro de bismuto (Figura 24A) presentó una estructura laminar irregular, mientras que las muestras de oxibromuro de bismuto y oxiyoduro de bismuto (Figuras 24B y 24C, respectivamente) presentaron una estructura tridimensional jerarquizada de tipo flor.

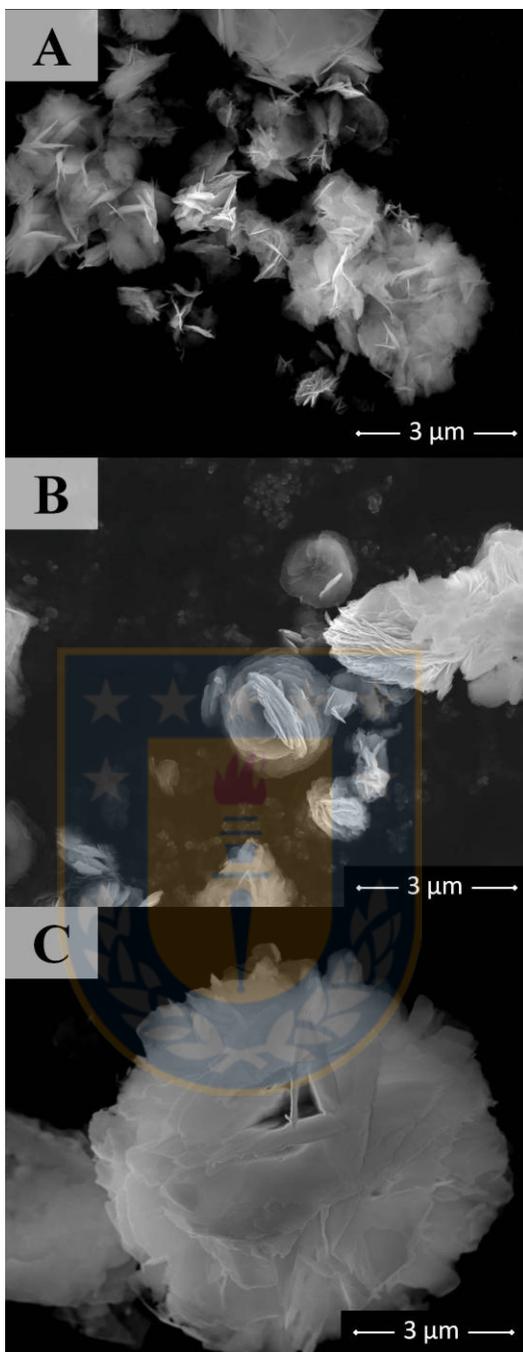


Figura 24: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. **A.** BiOCl, **B.** BiOBr y **C.** BiOI. Fuente: elaboración propia.

Las propiedades estructurales y electrónicas de los fotocatalizadores semiconductores sintetizados son resumidas en la Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades estructurales y electrónicas de los semiconductores fotocatalizadores sintetizados.

Fotocatalizador	Tamaño de cristal ^a (nm)	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Volúmen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Bandgap ^b (eV)
TiO ₂	11.2	130	9.3	0.30	3.16
0.5% Fe-TiO ₂	11.5	138	9.3	0.29	3.01
1.0% Fe-TiO ₂	11.5	133	9.3	0.30	3.00
2.5% Fe-TiO ₂	10.6	142	9.1	0.28	2.73
TiO ₂	11.2	130	9.3	0.30	3.16
N-TiO ₂	9.0	173	9.1	0.28	3.15
BiOCl	42.2	22	20.8	0.12	3.50
BiOBr	36.8	16	26.8	0.11	2.90
BiOI	34.4	5	27.8	0.03	1.83

^a Calculado a partir de las mediciones de XRD usando la ecuación de Scherrer.

^b Calculado a partir de los espectro de reflectancia difusa UV - Vis usando la función de Kubelka-Munk.

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Oxofuncionalización de hidrocarburos

3.2.1. Oxofuncionalización de n-hexano

Producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano, con todos los fotocatalizadores estudiados, se observó la generación tres productos oxofuncionalizados. En la Figura 25 se presenta el cromatograma GC-FID de la inyección de una alícuota de 1 µL de la mezcla de reacción de n-hexano fotocatalizada por TiO₂ tras 180 minutos de irradiación. La Figura 26A muestra una correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 57, 71 y 100 (ión molecular) del espectro de masas del primer compuesto generado con los del espectro de masas de la 3-hexanona, alojado en la base de datos NIST05. La Figura 26B muestra una correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 57, 58, 85 y 100 (ión molecular) del espectro de masas del segundo compuesto generado con los del espectro de masas de la 2-hexanona alojado en la base de datos NIST05. Por otra parte, también se obtuvo correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 56, 57, 72 y 100 (ión molecular) del espectro de masas del tercer compuesto generado con los del espectro de masas del hexanal, alojado en la base de datos NIST05 (Figura 26C). Considerando lo anterior, los tres compuestos obtenidos

tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano fueron identificados como 3-hexanona, 2-hexanona y hexanal, respectivamente. Cabe mencionar, que el detector de masas está configurado sólo para registrar aquellos iones moleculares con razones m/z igual o superior a 45. Estos resultados son concordantes con las observaciones de *Wandell et al* ^[100], quienes obtuvieron similares productos tras la oxidación de n-hexano en presencia de agua en un reactor de plasma de película líquida. Este proceso se basa en la generación de radicales hidroxilo desde el agua por la descarga de plasma.

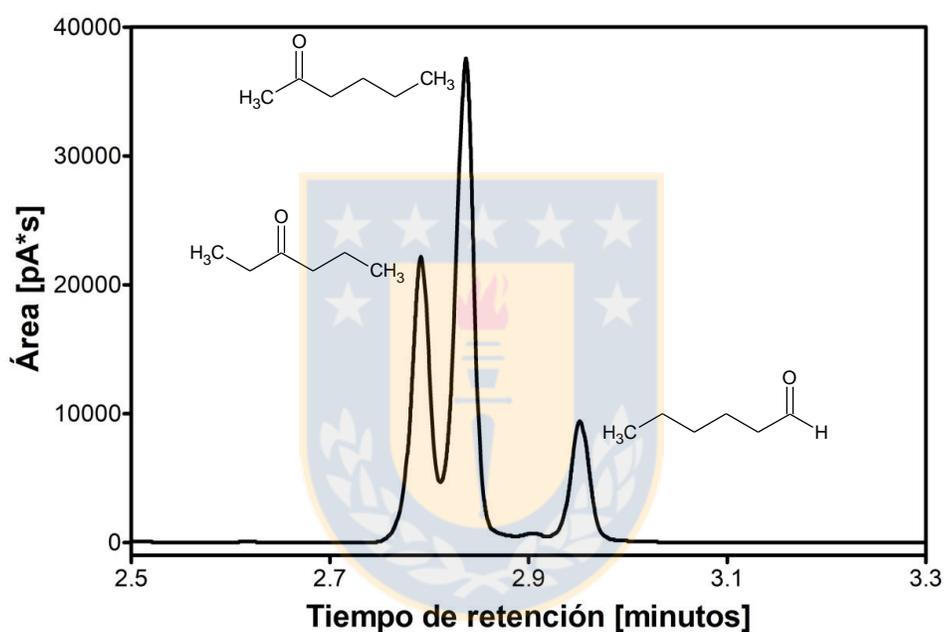


Figura 25: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 μL desde una alícuota tomada a los 180 minutos de reacción fotocatalítica de n-hexano en presencia de TiO_2 (1 g L^{-1}). Los compuestos oxofuncionalizados fueron identificados por GC-MS. Fuente: elaboración propia.

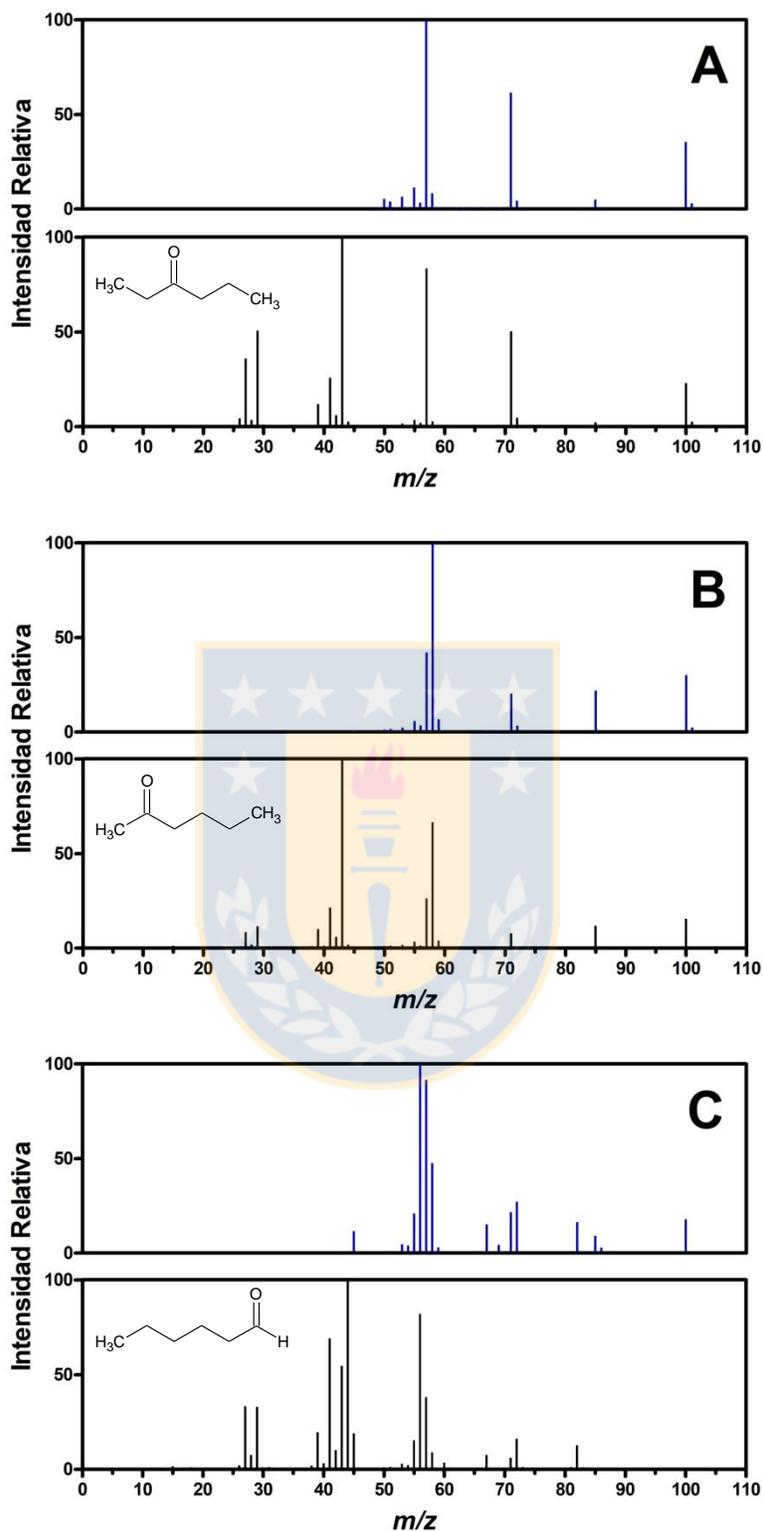


Figura 26: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. **A.** 3-hexanona, **B.** 2-hexanona y **C.** hexanal. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 27 se presentan los rendimientos de los compuestos obtenidos a partir de la oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano con cada uno de los fotocatalizadores sintetizados y caracterizados. Se observa que los mayores rendimientos fueron obtenidos por dióxido de titanio no dopado, indicando que el dopaje con hierro y nitrógeno tiene un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio en este sistema de reacción. Por otra parte, se observa que los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio poseen una mayor actividad fotocatalítica que los oxihaluros de bismuto. No obstante, esta diferencia es producto de la baja área específica de estos últimos.

Debido a que en esta reacción se generan compuestos derivados de la oxofuncionalización de distintos átomos de carbono, no es posible estudiar con claridad, la selectividad de la conversión fotocatalítica en función del grado de oxidación del carbono.

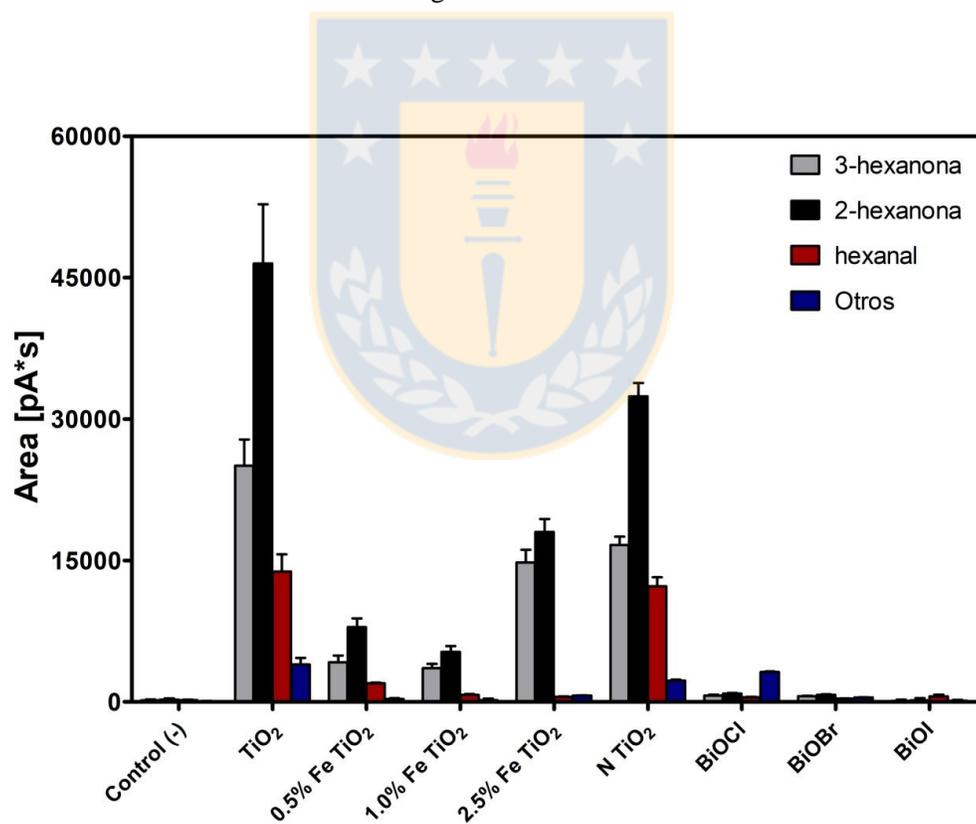


Figura 27: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de n-hexano bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de 3-hexanona, las barras negras las áreas de 2-hexanona, las barras rojas el área de hexanal y la barras azules otros compuestos. Fuente: elaboración propia.

3.2.2. Oxofuncionalización de ciclohexeno

En la Figura 28 se presenta el cromatograma GC-FID de la inyección de una alícuota de 1 μL de la muestra observada en los cromatogramas generados tras 180 minutos de reacción fotocatalítica. En este cromatograma se observa la producción de tres compuestos mayoritarios producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexeno.

La Figura 29A muestra una correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 54, 57, 83 y 98 (ión molecular) del espectro de masas del primer compuesto generado con los del espectro de masas del 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano alojado en la base de datos NIST05. La Figura 29B muestra una correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 70, 83, 97 y 98 (ión molecular) del espectro de masas del segundo compuesto generado con los del espectro de masas del 2-ciclohexen-1-ol, alojado en la base de datos NIST05. Por otra parte, también se obtuvo una correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con m/z 53, 55, 68 y 96 (ión molecular) del espectro de masas del tercer compuesto generado con los del espectro de masas, alojado en la base de datos NIST05, de la 2-ciclohexen-1-ona del hexanal (Figura 29C). De esta forma, los tres compuestos obtenidos tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexeno fueron identificados respectivamente, como 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano, 2-ciclohexen-1-ol y 2-ciclohexen-1-ona. Estos productos fueron observados con todos los fotocatalizadores. Sin embargo, producto de que el ciclohexano posee un doble enlace, altamente reactivo, favoreciendo las reacciones de adición al doble enlace de especies derivadas del oxígeno generadas en el medio de reacción sin la necesidad de la presencia de un catalizador. De esta forma en la Figura 30, no se observan diferencias significativas entre los rendimientos obtenidos con la mayor parte de los fotocatalizadores estudiados con respecto al control negativo. Por otra parte, se obtuvieron rendimientos similares con los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y los basados en oxihaluros de bismuto. Además, se destaca la alta producción de productos oxigenados derivados de la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con el dióxido de titanio dopado con hierro al 2,5 %. Se aprecia una clara dependencia del porcentaje de hierro empleado como dopante con respecto al rendimiento de los productos oxofuncionalizados. Estos resultados concuerdan con el efecto de la cantidad de hierro sobre la banda de energía prohibida del catalizador. A medida que aumenta la concentración de hierro como dopante, disminuye la

banda de energía prohibida del dióxido de titanio haciendo que éste sea capaz de absorber fotones con longitudes de onda menores, aumentando su actividad.

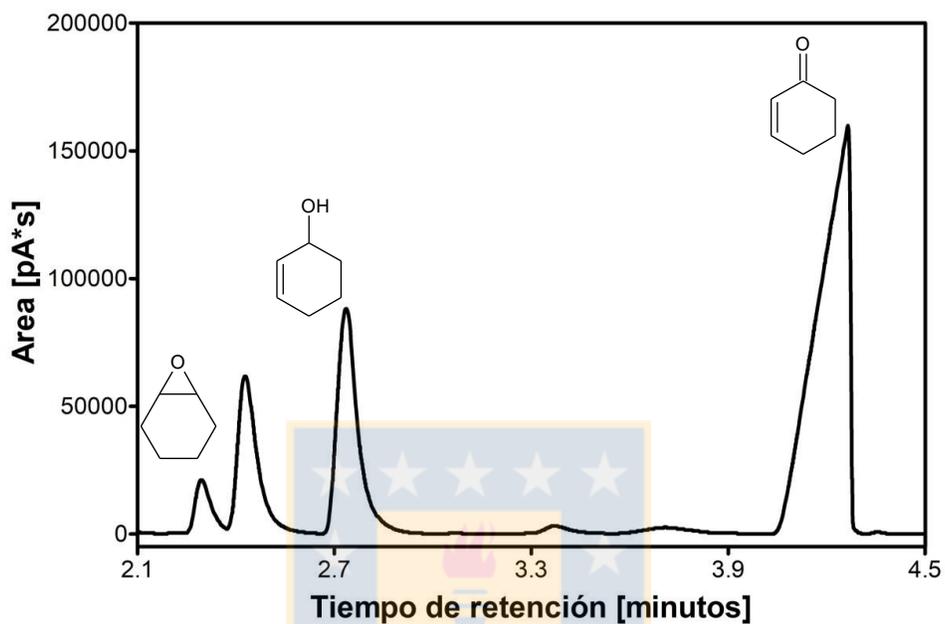


Figura 28: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 μL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de ciclohexeno en presencia de TiO_2 (1g L^{-1}). Fuente: elaboración propia.

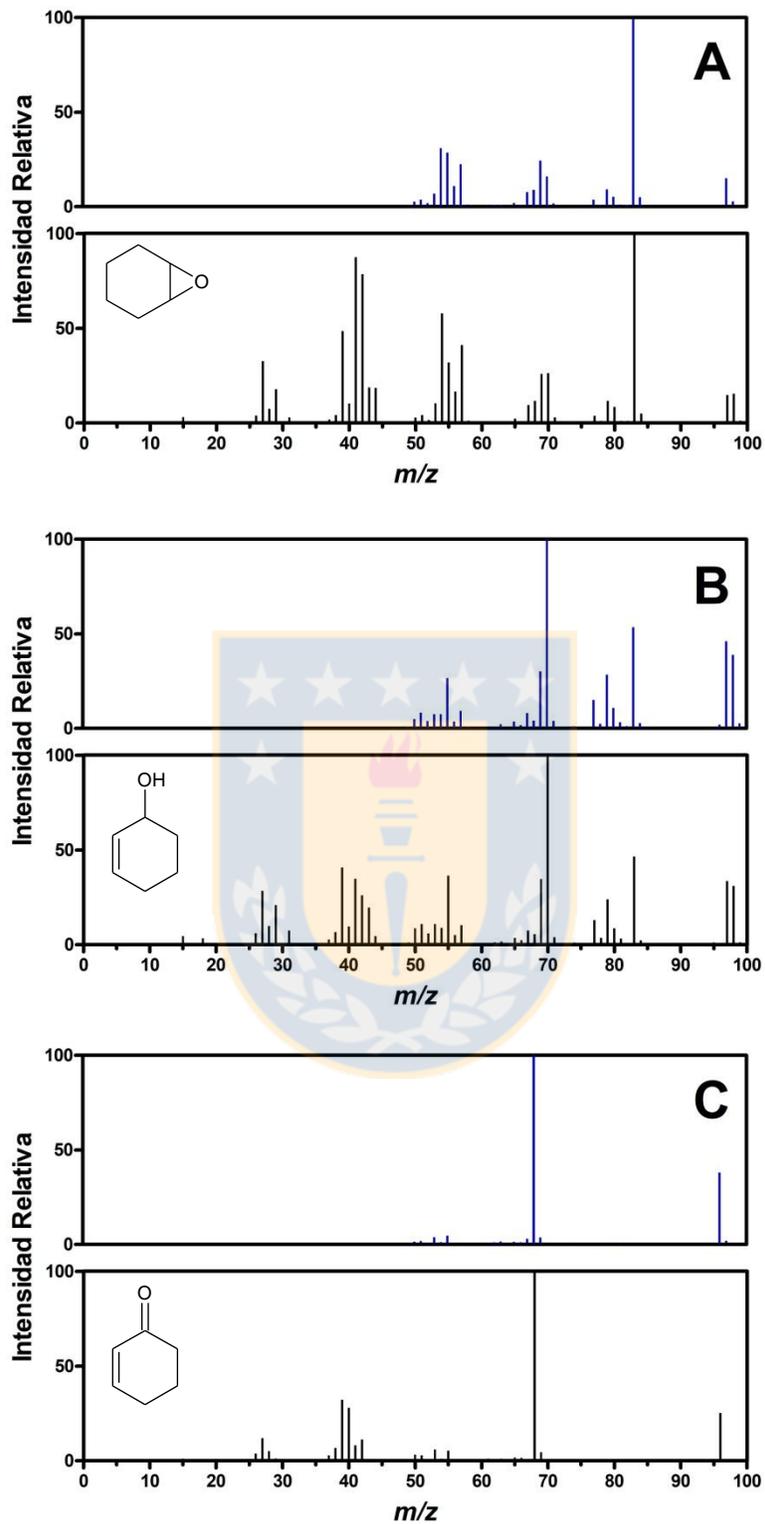


Figura 29: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. **A.** 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano **B.** 2-ciclohexen-1-ol **C.** 2-ciclohexen-1-ona. Fuente: elaboración propia.

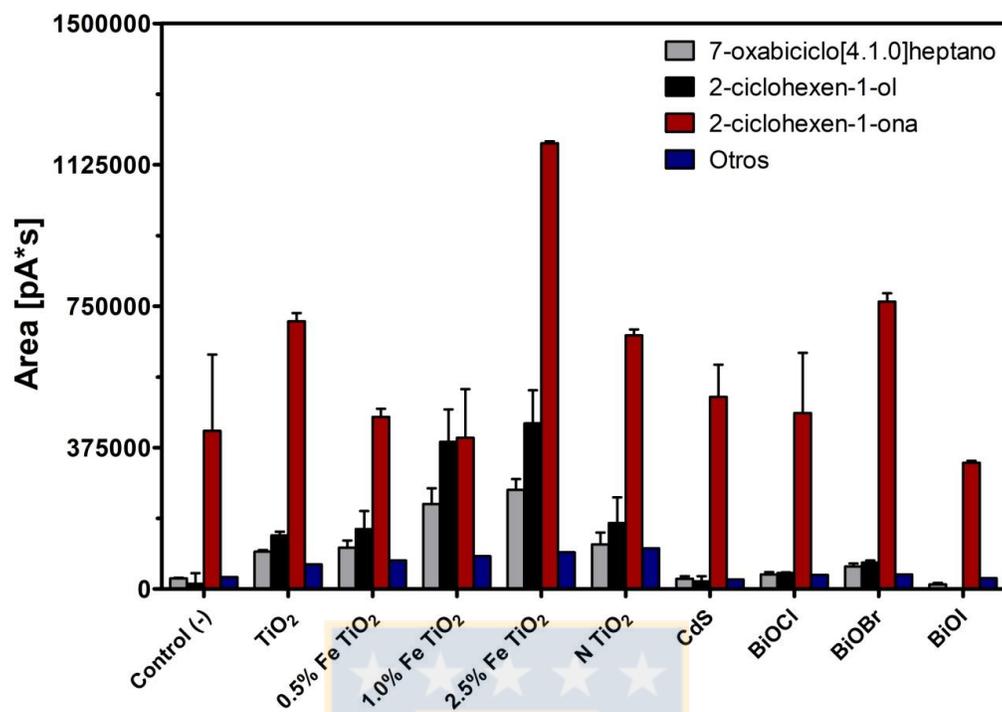


Figura 30: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexeno bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de 7-oxabicyclo[4.1.0] heptano, las barras negras las áreas de 2-ciclohexen-1-ol, las barras rojas el área de 2-ciclohexen-1-ol y las barras azules otros compuestos. Fuente: elaboración propia.

3.2.3. Oxofuncionalización de benceno

Producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de benceno, no se observó ningún producto de oxidación tras 180 minutos de reacción fotocatalítica, con los fotocatalizadores sintetizados bajo irradiación de luz visible. Estos resultados son razonables, considerando que los anillos aromáticos son resistentes a la oxidación a causa de su estabilidad y alta energía de disociación de los enlaces $C(sp^2)-H$ aromática del benceno, que le confiere una alta estabilidad química. Además, la oxigenación de este tipo de moléculas requiere un reactivo altamente oxidante bajo condiciones fuertes.^[101]

La hidroxilación de benceno a fenol con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en presencia de hierro (II) ha sido extensamente estudiada. En esta reacción, los radicales hidroxilo, generados desde la descomposición del peróxido de hidrógeno, se adicionan al anillo aromático generando radicales hidroxiciclohexadienilos, los cuales son oxidados finalmente a fenol.^[102] Cabe mencionar que en este trabajo de investigación, con excepción del oxyoduro de bismuto,

no se obtuvo evidencia experimental de producción de radicales hidroxilo en los sistemas fotocatalíticos estudiados. De esta forma, considerando que el radical hidroxilo es una de las pocas especies radicalarias que posee un potencial de oxidación lo suficientemente alto para abstraer un átomo de hidrógeno desde el anillo aromático. Por otra parte debe considerarse que la reacción de oxofuncionalización de tolueno, al igual que los demás hidrocarburos, fue llevada a cabo en suspensiones inversas de una pequeña cantidad de agua en tolueno, en donde la generación de radicales hidroxilo es mermada.

3.2.4. Oxofuncionalización de tolueno

La molécula de tolueno (Figura 31) corresponde a un benceno sustituido con un grupo metilo. Debido a que el grupo metilo es menos electronegativo que el átomo de hidrógeno, éste grupo activa al anillo aromático de benceno mediante la transferencia de densidad electrónica por medio de un mecanismo de hiperconjugación desde los orbitales del enlace sigma C-H del grupo metilo hacia un orbital p vacío del carbono del anillo aromático. Lo anterior confiere una mayor reactividad en comparación con la molécula de benceno. En la Figura 32 se observan los picos cromatográficos de los productos de oxidación del tolueno tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica. Sin embargo, no se pudo determinar la identidad de estos productos debido a la baja concentración de estos compuestos y la sensibilidad de esta técnica. Pese a lo anterior, fue posible determinar que con todos los fotocatalizadores estudiados, excepto BiOI, la producción del compuesto designado como C1 es significativamente mayor que la producción de éste en el control negativo (Figura 33).

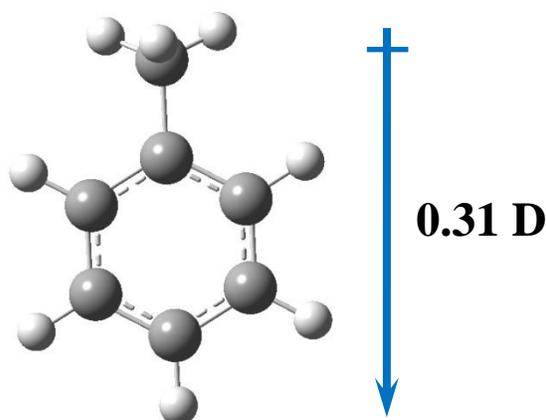


Figura 31: Momento dipolar de molécula de tolueno.
Fuente: elaboración propia.

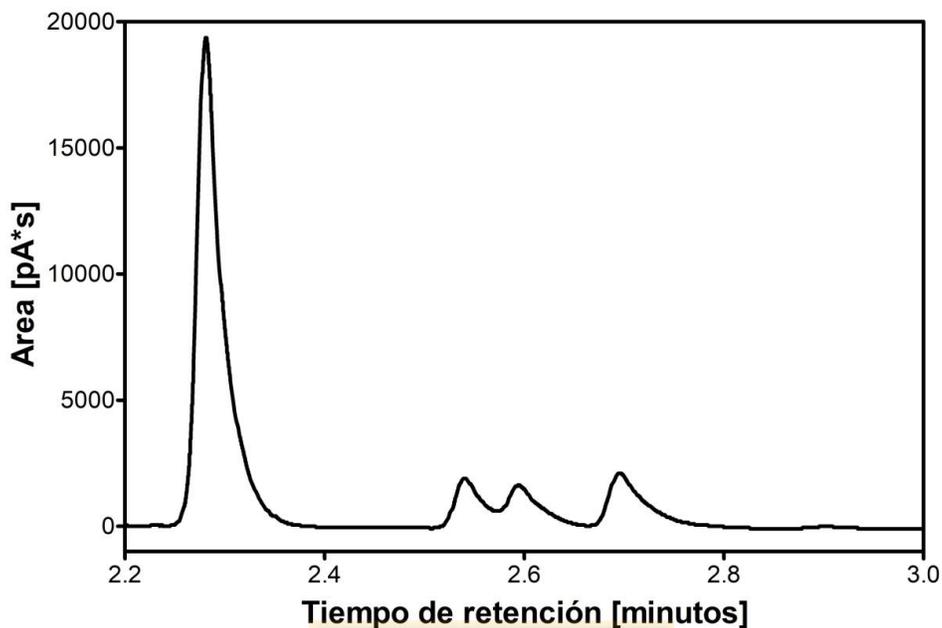


Figura 32: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 μL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de tolueno en presencia de TiO_2 (1 g L^{-1}). Fuente: elaboración propia.

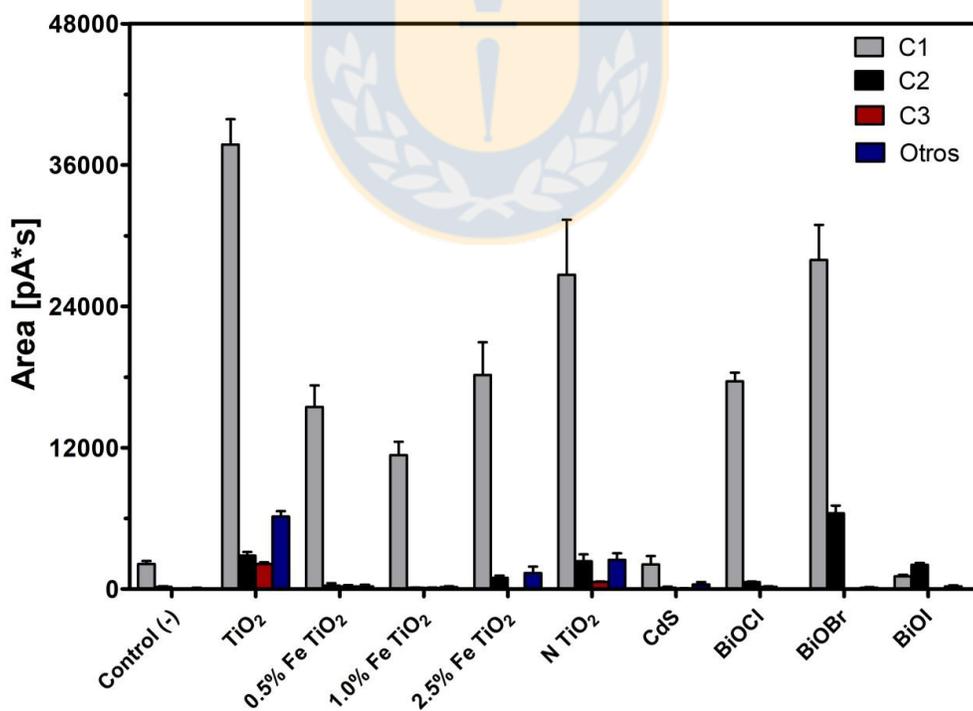


Figura 33: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de tolueno bajo irradiación de luz visible. Fuente: elaboración propia.

3.2.5. Oxofuncionalización de nitrobenzeno

Producto de la oxofuncionalización fotocatalítica de nitrobenzeno, no se observó ningún producto de oxidación. Considerando que el benceno resultó ser inerte al tratamiento fotocatalítico, es razonable que el nitrobenzeno presente una menor reactividad aún. El grupo nitro es un sustituyente fuertemente desactivador (Figura 34). El grupo nitro atrae los electrones π del anillo por resonancia. Además el nitrógeno del grupo nitro, producto de su alta electronegatividad con respecto al hidrógeno también atrae densidad electrónica en forma inductiva.

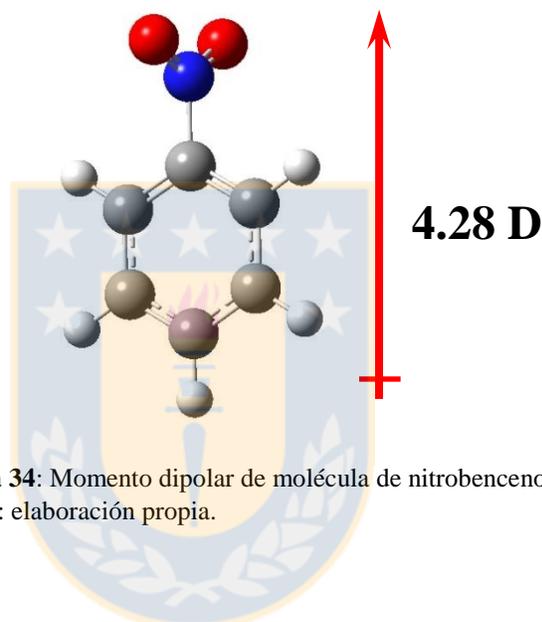


Figura 34: Momento dipolar de molécula de nitrobenzeno.
Fuente: elaboración propia.

3.2.6. Oxofuncionalización de ciclohexano

Muchos autores han usado sistemas fotocatalíticos para la oxidación selectiva de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona. Algunos de esas publicaciones son resumidas en la Tabla 6. La mejor selectividad para la producción de ciclohexanol en fase líquida ha sido obtenida por *Boarini et al* ^[91] y *Hattori et al.* ^[103] No obstante, estas reacciones fueron desarrolladas en diclorometano y acetonitrilo, respectivamente. *Sannino et al* ^[104] obtuvo la mejor selectividad para ciclohexanol (razón $\text{CHone}/\text{CHol} = 0.20$) usando dióxido de titanio dopado con oro al 0.5%. No obstante, la reacción fue llevada en fase gas a 373 K. La mayor parte de los sistemas mostrados en la Tabla 6 emplearon dióxido de titanio como fotocatalizador (3.2 eV) implicando, el empleo de radiación con longitudes de onda menores a los 387 nm para promover la transición de un electrón desde la banda de valencia hacia la

banda de conducción con la formación consecuente de un par fotohueco - fotoelectrón. En este trabajo se oxofuncionalizó ciclohexano empleando fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y oxihaluros de bismuto bajo irradiación de luz visible y empleando oxígeno molecular como reactivo de sacrificio.

Tabla 6: Resumen de estudios de oxofuncionalización selectiva de ciclohexano sobre distintos materiales semiconductores con actividad fotocatalítica.

Referencia	Fotocatalizador	Fuente de irradiación	Condiciones experimentales	Tiempo (h)	Razón CHone/CHol ^a
[105]	TiO ₂ (dopado con Pt) /0.7 g L ⁻¹	HP Hg (>250)	Burbujeo de aire	6	17.2
[91]	TiO ₂ (P25)/4 g L ⁻¹	MP Hg (>360)	C ₆ H ₆ : CH ₂ Cl ₂ = 1:1 PO ₂ = 3.3 kPa	4	0.77
[20]	TiO ₂ (P25)/55 g L ⁻¹	LP Hg (>365)	C ₆ H ₆ :H ₂ O = 1:8, H ₂ O ₂ = 1.6 mol L ⁻¹ , burbujeo de O ₂	2	1.46
[84]	TiO ₂ (P25)/1 g L ⁻¹	Xe (>225)	Burbujeo de O ₂	0.75	8.35
[106]	TiO ₂ (P25)/1 g L ⁻¹	MP Hg (>360)	Burbujeo de aire	4.3	2.67
[107]	TiO ₂ (P25)/2 g L ⁻¹	Radiación monocromática (= 303)	C ₆ H ₆ :CH ₂ Cl ₂ =1:1, soluciones saturadas de aire antes de comenzar reacción	0.75	1.34
[108]	TiO ₂ (anatasa)/1 g L ⁻¹	HP Hg (>250)	Burbujeo de aire humidificado	5.7	4
[103]	Titanato en capas (K _{0.7} Ti _{1.73} Li _{0.27} O ₄) modificado 0.13% FeO/1.5 g L ⁻¹	Simulador solar (>350)	C ₆ H ₆ :CH ₃ CN = 1:9 soluciones saturadas de O ₂ antes de comenzar reacción	6	0.89
[104]	TiO ₂ (dopado con Au al 0.5%) /1.2 g (20 g de esferas de vidrio)	UVA LED (= 365)	C ₆ H ₆ :O ₂ = 1:3, fase gas (corriente de He) a 373 K	1.8	0.20

^a Razón ciclohexanona/ciclohexanol.

En la Figura 35 se presenta el cromatograma GC-FID de la inyección de una alícuota de 1 µL de la mezcla de reacción de la oxofuncionalización de ciclohexano catalizada por TiO₂ tomada desde el reactor fotocatalítico tras 180 minutos de reacción, mostrando la generación de dos productos de reacción. La Figura 36A muestra una buena correspondencia entre las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con *m/z* 57, 67, 82 y 100 (ión molecular) del espectro de masas del primer compuesto generado con los del espectro de masas del ciclohexanol alojado en la base de datos NIST05, mientras que las intensidades relativas de los fragmentos moleculares con *m/z* 55, 69, 70 y 98 (ión molecular) del espectro de masas del segundo compuesto generado muestran una correspondencia con los del espectro de masas de

la ciclohexanona, alojado en la base de datos NIST05 (Figura 36B). De esta manera, los compuestos obtenidos tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano fueron identificados como ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente. No se evidenció la producción de productos de oxidación distintos a ciclohexanol y ciclohexanona. No obstante no se puede descartar la producción de compuestos de cadena corta producto de la oxidación fotocatalítica de ciclohexano así como la producción de dióxido de carbono.

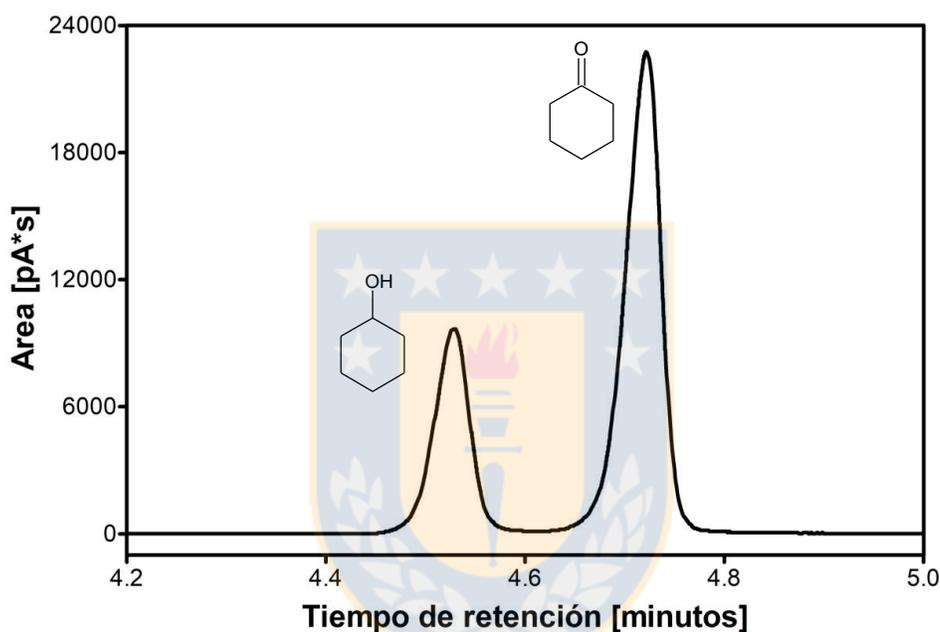


Figura 35: Cromatograma GC-FID obtenido tras la inyección de 1 μL desde una alícuota tomada después de 180 minutos de reacción fotocatalítica de ciclohexano en presencia de TiO_2 (1 g L^{-1}). Los compuestos oxofuncionalizados fueron identificados por GC-MS. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 37 se observan las áreas de los picos de ciclohexanol y ciclohexanona obtenidos a partir de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Desde la gráfica se desprende que los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio presentan mayores rendimientos que los basados en oxihaluros de bismuto con una marcada selectividad hacia ciclohexanona. Por otra parte, dentro de los oxihaluros de bismuto, tanto el oxicloruro de bismuto como el oxibromuro de bismuto presentan una mayor selectividad hacia ciclohexanona. El oxyoduro de bismuto es el único de los fotocatalizadores estudiados que presenta una marcada selectividad hacia ciclohexanol.

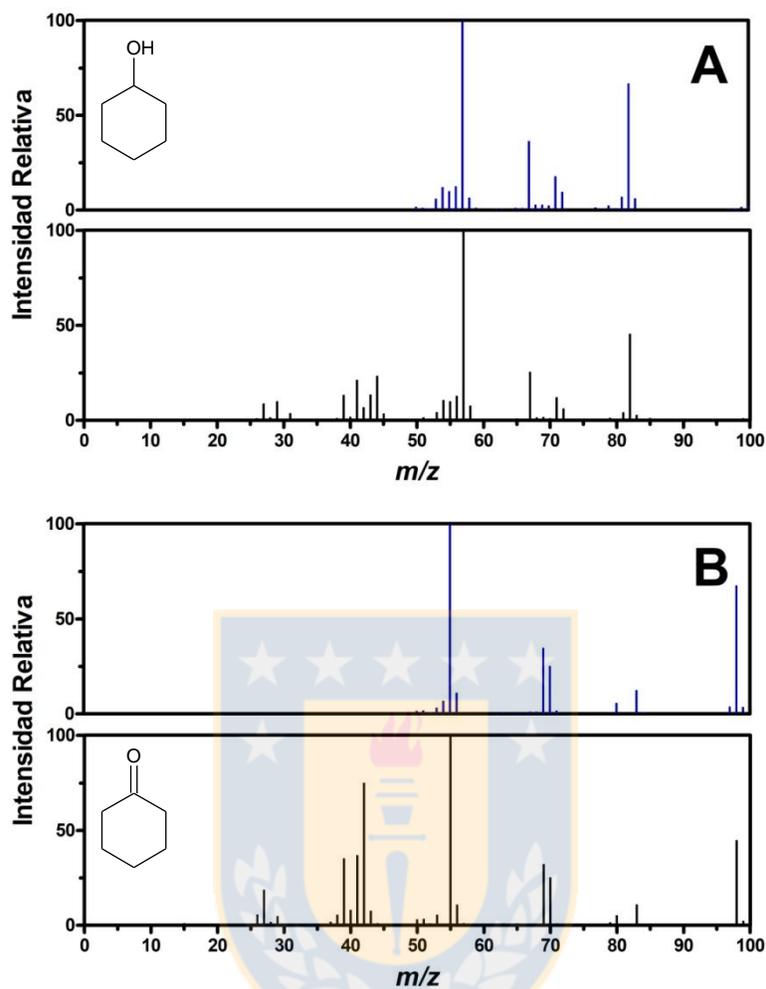


Figura 36: Comparación de espectros de masas de productos obtenidos por oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos con reportados en base de datos de NIST. **A.** ciclohexanol, **B.** ciclohexanona. Fuente: elaboración propia.

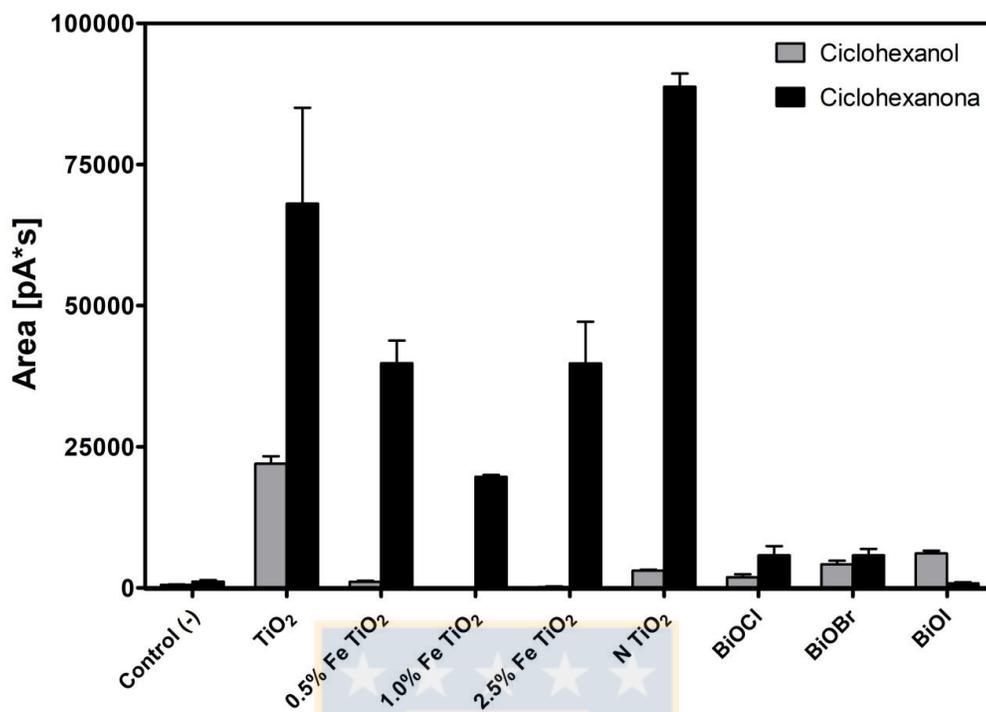


Figura 37: Áreas de picos cromatográficos de productos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Las barras grises representan las áreas de ciclohexanol y las barras negras las áreas de ciclohexanona. Fuente: elaboración propia.

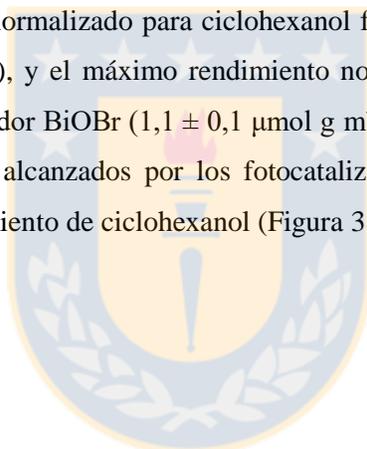
Dado que la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano genera sólo dos productos de oxidación que son fácilmente identificables por medio de espectrometría de masas, que se dispone de los estándares analíticos para su correcta cuantificación y, que se observan marcadas diferencias entre la selectividad obtenida hacia estos productos dependiendo del tipo de fotocatalizador, se decide continuar la investigación de la presente tesis con este hidrocarburo. Considerando estos argumentos, se analizó el comportamiento que presentan los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y en oxihaluros de bismuto sobre la reacción fotocatalítica de ciclohexano considerando tanto sus propiedades como aspectos relacionados a los mecanismo de reacción involucrados.

3.3. Estudio de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible

3.3.1. Efecto de las propiedades de los fotocatalizadores sobre la selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo irradiación de luz visible

Después de un tiempo de reacción de 180 min, sólo fueron detectados los productos ciclohexanol y ciclohexanona (identificados por GC - MS) en todos los sistemas fotocatalíticos ensayados. El ciclohexanol y ciclohexanona fueron cuantificados, y la selectividad de los fotocatalizadores fue relacionada a la razón ciclohexanol/ciclohexanona (CHona/CHol). Los rendimientos obtenidos de ciclohexanol y ciclohexanona fueron normalizados por el área específica del material empleado como fotocatalizador en cada caso (Figura 38A)

El rendimiento máximo normalizado para ciclohexanol fue obtenido con el fotocatalizador BiOI ($3,6 \pm 0,3 \mu\text{mol g m}^{-2}$), y el máximo rendimiento normalizado para ciclohexanona fue alcanzado por el fotocatalizador BiOBr ($1,1 \pm 0,1 \mu\text{mol g m}^{-2}$). Los rendimientos normalizados más altos obtenidos fueron alcanzados por los fotocatalizadores de oxihaluros de bismuto, especialmente para el rendimiento de ciclohexanol (Figura 38A).



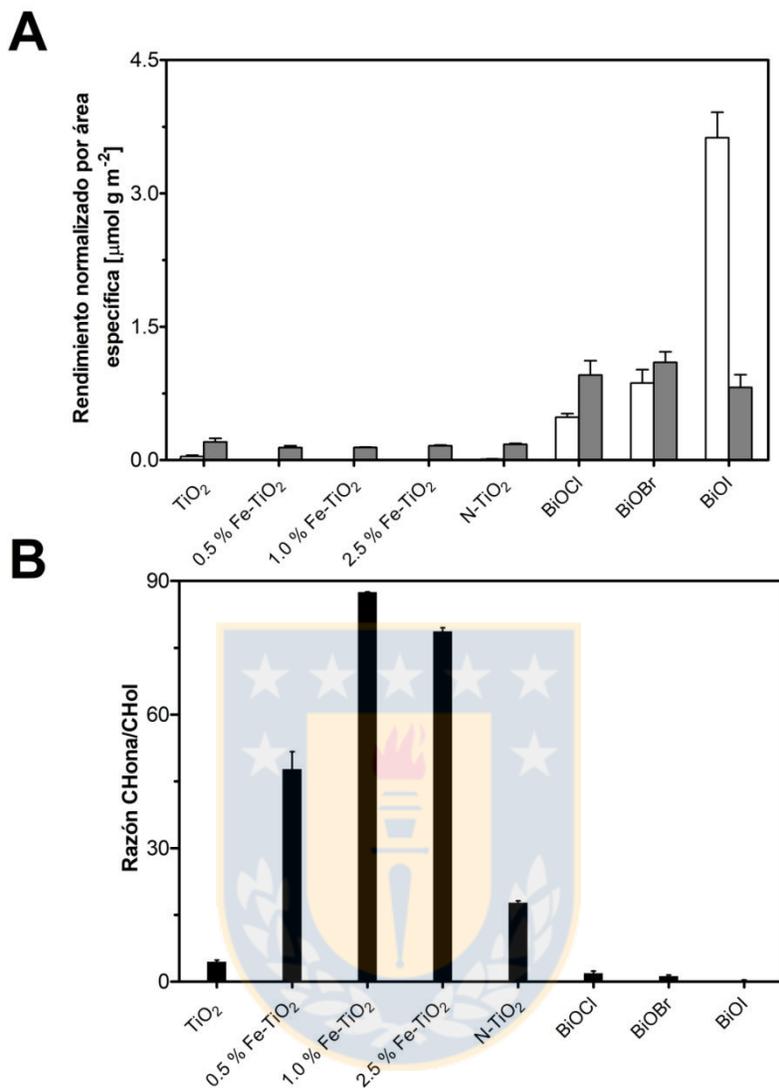


Figura 38: A. Rendimientos normalizados de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Las barras blancas y grises representan los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente. B. Razones de ciclohexanona/ciclohexanol obtenidas con los diferentes fotocatalizadores. Fuente: elaboración propia.

Se observaron diferencias importantes en la razón ciclohexanona/ciclohexanol para los distintos fotocatalizadores empleados (Figura 38B). Además, se obtuvieron razones CHona/CHol más altas con los fotocatalizadores basados en TiO₂, lo cual denota su mayor selectividad hacia la conversión de ciclohexanol en ciclohexanona. El catalizador más selectivo hacia ciclohexanona fue el dióxido de titanio dopado con hierro al 1.0% (razón CHol/ CHona = 87,5 ± 0,02). Las razones CHol/ CHona más bajas fueron obtenidas por los oxihaluros de

bismuto. Entre ellos, el oxyoduro de bismuto es el único que presenta una mayor selectividad hacia la conversión de ciclohexano a ciclohexanol (razón $CH_{one}/CH_{ol} = 0.23 \pm 0.19$).

La dependencia de las razones CH_{ona}/CH_{ol} y rendimientos de las propiedades físicas de los fotocatalizadores fueron estudiadas. En este análisis, sólo se encontró una relación entre la banda de energía prohibida y el rendimiento de ciclohexanol (Figura 39 y Figura 40). Además, los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y los oxihaluros de bismuto exhiben diferentes comportamientos con respecto al rendimiento de la conversión de ciclohexano a ciclohexanol. Los fotocatalizadores basados en TiO_2 (Figura 39) muestran una dependencia exponencial ($r = 0,75$) del rendimiento de ciclohexanol en la banda de energía prohibida. Esas observaciones pueden ser explicadas por el descenso de la banda de energía prohibida de los materiales basados en TiO_2 bajo el dopaje con hierro y nitrógeno (Tabla 5).

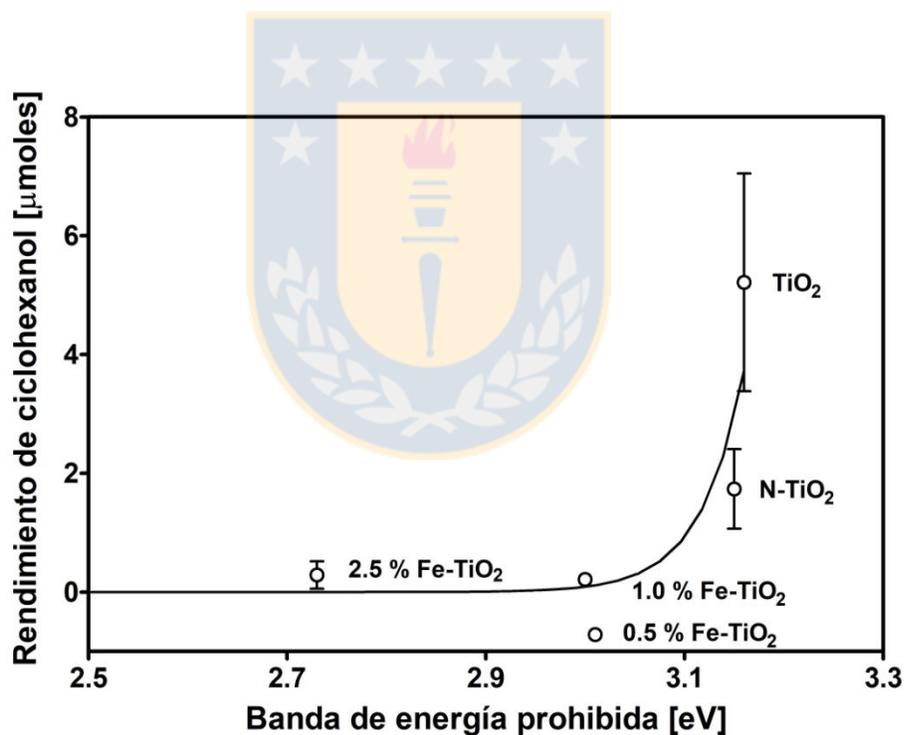


Figura 39: Dependencia del rendimiento de ciclohexanol de banda de energía prohibida de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio. Fuente: elaboración propia.

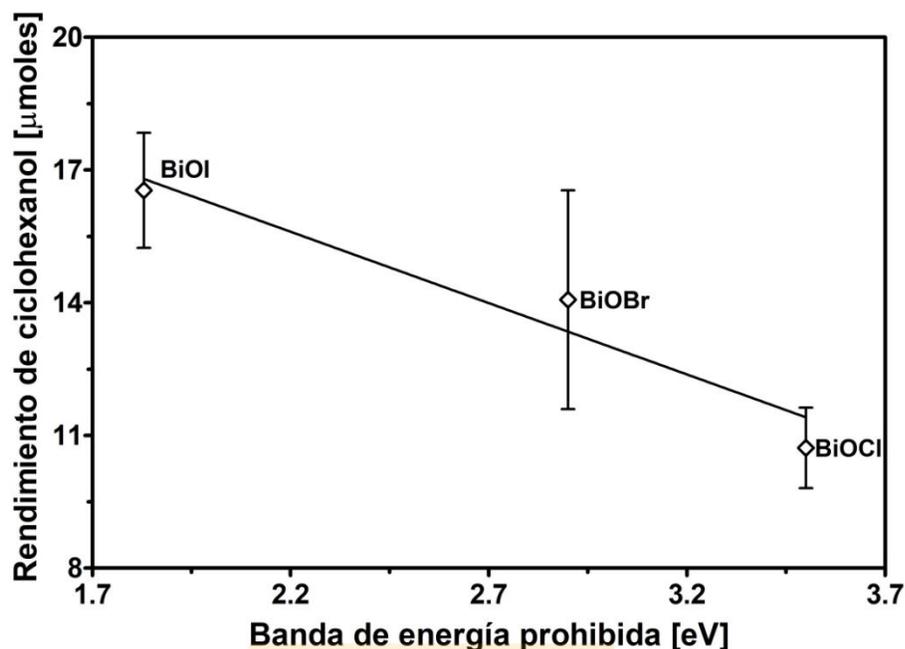


Figura 40: Dependencia del rendimiento de ciclohexanol de banda de energía prohibida de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. Fuente: elaboración propia.

El desplazamiento batocrómico en la banda de energía prohibida mejora la eficiencia de los fotocatalizadores debido a la absorción de fotones de longitudes de onda más altas, lo cual promueve una mayor oxidación del ciclohexano a ciclohexanona. Por otra parte, para los fotocatalizadores de oxihaluros de bismuto (Figura 40), el rendimiento de ciclohexanol depende linealmente ($r = -0.91$) de la banda de energía prohibida.

Para determinar las diferencias entre la selectividad obtenida con los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y oxihaluros de bismuto, fueron determinados los intermediarios radicalarios involucrados en la reacción fotocatalítica.

3.3.2. Resonancia Paramagnética de Espín (EPR) *In Situ*

Las especies radicalarias formados durante la oxidación fotocatalítica de ciclohexano fueron detectados por medio de espectroscopía de resonancia paramagnética de espín (EPR) usando PBN como atrapador de espín (spin trap). En la Figura 41 se muestran los espectros EPR de los aductos radical - PBN formados en las reacciones de oxidación fotocatalítica de ciclohexano usando diferentes fotocatalizadores. En todos los sistemas, exceptuando cuando se empleó

BiOI como fotocatalizador, sólo se observó una señal triplete ($a_N = 13.6$ G). Esta señal fue asignada al radical hidroxiciclohexilo ($C_6H_{11}O\bullet$) de acuerdo a las constante de acoplamiento reportadas en literatura. Ha sido reportado que el atrapamiento de radicales orgánicos peroxilo a temperatura ambiente dan origen a aductos de radicales alcoxilo en vez de aductos de radicales peroxilo.

La ruta de reacción descrita en literatura para la oxidación de ciclohexano sobre catalizadores basados en dióxido de titanio consiste, en una primera etapa, en la abstracción de un átomo de hidrógeno generando radicales ciclohexilo (Ecuación 16). Bajo condiciones aireadas, estos radicales reaccionan con oxígeno, generando radicales peroxiciclohexilo (Ecuación 17). Posteriormente, los radicales peroxiciclohexilo, a través de recombinación, producen ciclohexanol y ciclohexanona (Ecuación 18). Esta ruta de reacción debería ser la principal ruta de reacción para la producción de ciclohexanol y ciclohexanona a partir de la oxidación fotocatalítica de ciclohexano.



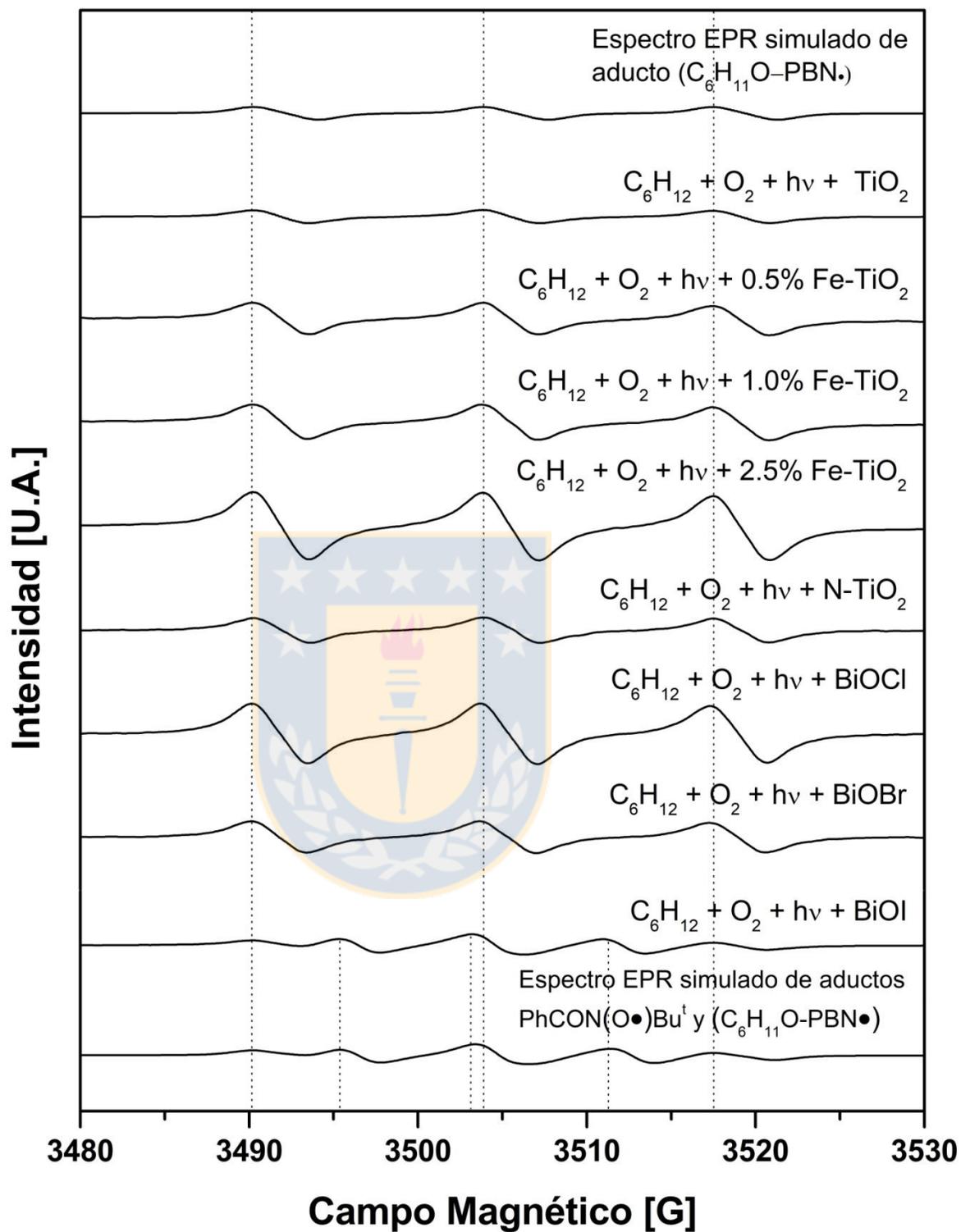


Figura 41: Espectros de resonancia paramagnética de espín obtenidos después de 650 segundos de iniciar la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano saturado con aire bajo irradiación de luz visible por una lámpara de haluros metálicos de 400 W. Fuente: elaboración propia.

La oxidación de ciclohexano fotocatalizada por BiOI muestra dos señales en RPE. Esas señales fueron identificadas como dos señales tripletes superpuestas parcialmente con constantes de acoplamiento hiperfino de 13,6 G y 8,1 G. La primera señal fue asignada a $C_6H_{11}O\cdot$. La segunda señal fue asignada al $PhCON(O\cdot)Bu^t$ (Figura 41). Se ha reportado que esta especie es un producto de oxidación del aducto del radical $\cdot OH$ con PBN. ^[109] Por consiguiente, la formación de $PhCON(O\cdot)Bu^t$ se propone como una evidencia indirecta de generación de radical $\cdot OH$.

La reacción fotocatalizada por BiOI presenta el mayor rendimiento y selectividad para la producción de ciclohexanol. Por lo tanto, se propone que en éste sistema la ruta más importante de oxidación de ciclohexano hacia ciclohexanol es a través de radical $\cdot OH$ (Ecuación 19).



El fotocatalizador BiOI presenta la banda de energía prohibida más baja de los fotocatalizadores estudiados (1,83 eV). De esta forma este catalizador es capaz de absorber fotones de longitudes de onda iguales o menores a 678 nm. La formación de radical $\cdot OH$ podría ser explicada por el rango de emisión de la lámpara de haluros metálicos empleada como fuente de irradiación (340 a 670 nm). Para estudiar la relación existente entre la formación de radical hidroxilo la fuente de radiación, se desarrolló un nuevo experimento en el que se empleó una lámpara infrarroja Philips IR 150R (550 a 780 nm) con un máximo de emisión a 625 nm (Figura 42). Bajo esta condición, al igual que en los experimentos que se desarrollaron con la lámpara de haluros metálicos, se evidenció la formación del aducto $PhCON(O\cdot)$ (Figura 43). De acuerdo a esto, la formación de radical $\cdot OH$ no está relacionada al tipo de radiación empleada como fuente de energía sino a propiedades intrínsecas al fotocatalizador BiOI. Como fue discutido anteriormente, el catalizador BiOI presenta una señal intensa en el patrón de difracción de rayos X, asignada a la fase (1 1 0). *Pan et al* ^[47], asoció la exposición de esa fase cristalina directamente con la producción de radical $\cdot OH$. Éste efecto no ha sido reportado en literatura para BiOCl y BiOBr.

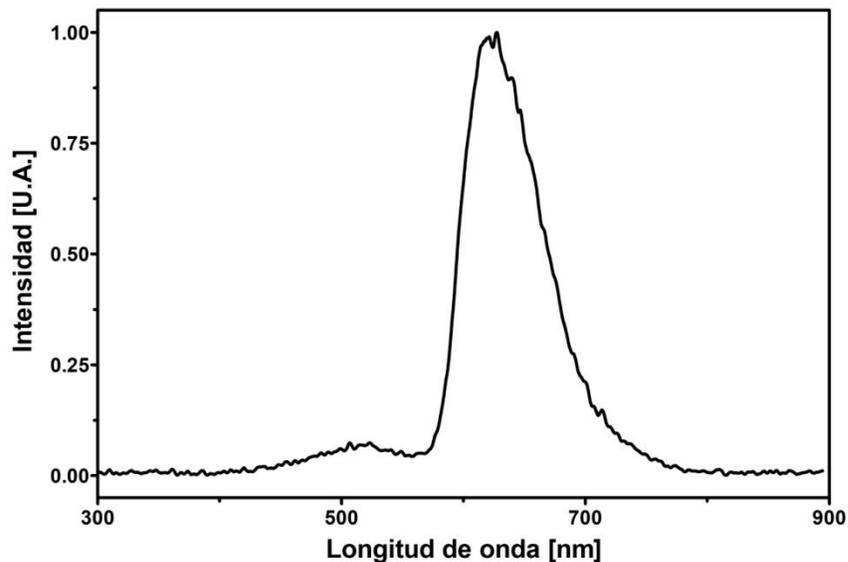


Figura 42: Espectro lámpara infrarroja Philips IR 150R de 150 Watts. Fuente: elaboración propia.

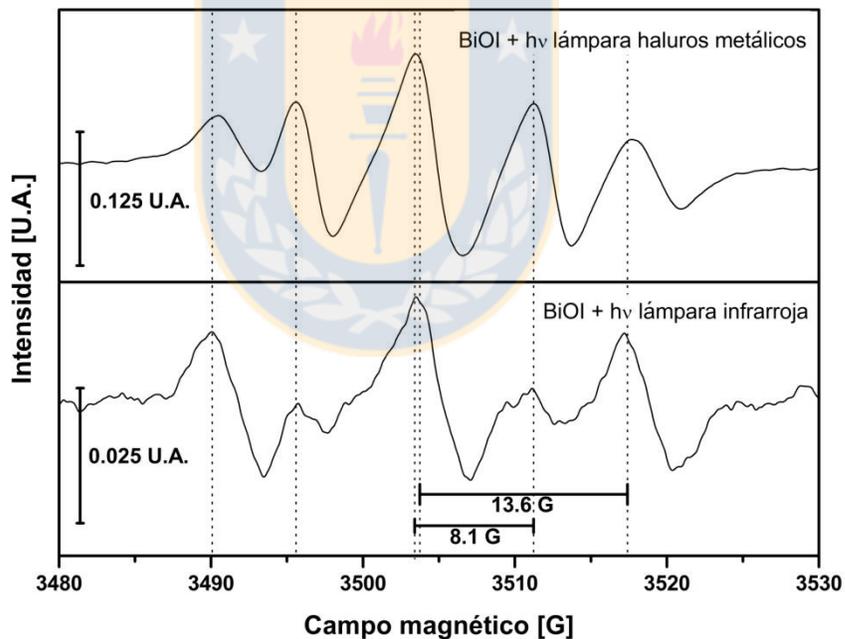
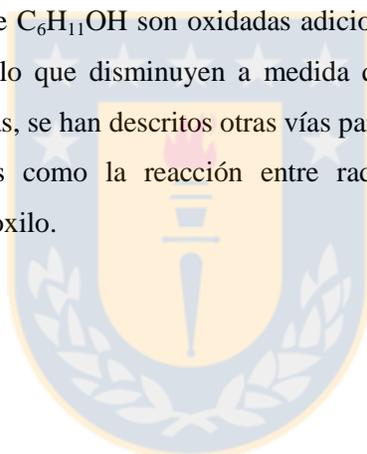


Figura 43: Espectros de resonancia paramagnética de espín obtenidos después de 650 segundos de iniciar la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano saturado con aire con BiOI bajo irradiación de luz visible por una lámpara de haluros metálicos de 400 W y lámpara infrarroja de 150 W. Fuente: elaboración propia.

3.3.3. Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexano

Basado en los resultados discutidos anteriormente, se proponen distintas vías para la oxidación de ciclohexano usando fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y el fotocatalizador BiOI (Figura 44).

Para todos los fotocatalizadores estudiados, es una primera etapa, la abstracción de un átomo de hidrógeno por un fotohueco da origen a un radical $C_6H_{11}\bullet$. Luego, ese radical reacciona con oxígeno para formar $C_6H_{11}OO\bullet$. Este último desproporciona a $C_6H_{11}OH$ y $C_6H_{10}O$. En esa etapa, existen diferencias entre los mecanismos de oxidación entre distintos tipos de fotocatalizadores. Los fotocatalizadores basados en TiO_2 presentan una mayor polaridad que los oxihaluros de bismuto. En los primeros, $C_6H_{11}OH$ debería seguir siendo adsorbido sobre la superficie (establecimiento de enlaces de hidrógeno y otras fuerzas de van der Waals). Las moléculas de $C_6H_{11}OH$ son oxidadas adicionalmente a $C_6H_{10}O$, resultando en bajos niveles de $C_6H_{11}OH$, lo que disminuyen a medida que los fotocatalizadores son más activos (Figura 44A). Además, se han descritos otras vías para la formación de ciclohexanona a partir de ciclohexano, tales como la reacción entre radical ciclohexilo y anión radical superóxido o radical perhidroxilo.



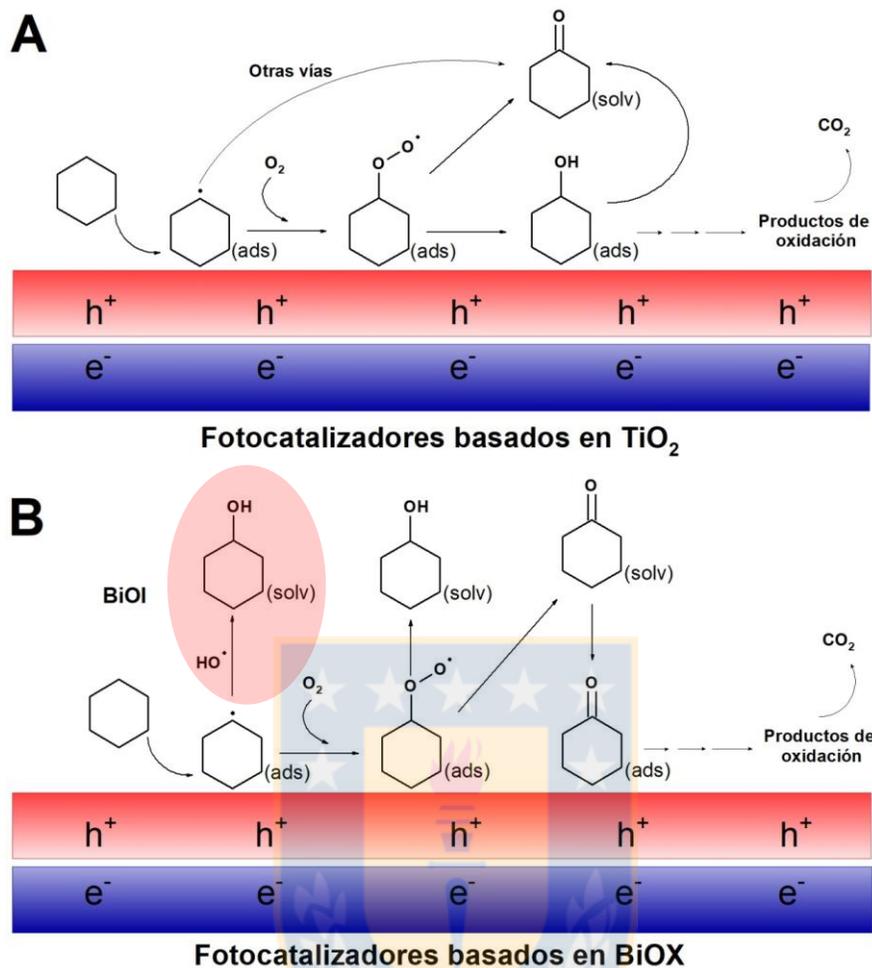


Figura 44: Vía propuesta para la oxidación de ciclohexano sobre **A.** fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y **B.** fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. Fuente: elaboración propia.

Por el contrario, los fotocatalizadores de oxihaluros de bismuto poseen menor polaridad superficial. Por consiguiente, el $C_6H_{11}OH$ formado debe ser desorbido desde la superficie del catalizador hacia la solución (Figura 44B). Cuando la oxidación fotocatalítica de ciclohexano fue desarrollada con $BiOCl$ o $BiOBr$ se detectaron similares cantidades de $C_6H_{11}OH$ y $C_6H_{10}O$ después de la reacción, esto se debe a que la principal vía de formación de estos productos es la reacción de desproporción de $C_6H_{11}OO\cdot$, la cual genera la misma cantidad de ambos compuestos.

En los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio el plano más expuesto es el (1 0 1) el cual tiene una alta densidad de átomos de oxígeno disponibles para establecer enlaces de hidrógeno con una mayor afinidad por el ciclohexanol que con la ciclohexanona, siendo el

ciclohexanol susceptible a oxidarse a ciclohexanona sobre la superficie de este tipo de fotocatalizadores. Esto puede ser una posible explicación de que los rendimientos de ciclohexanol sean más bajos que los de ciclohexanona. Por otra parte, en los fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto el ciclohexano es oxidado en una etapa inicial a radical cicloperoxilo siendo éste precursor de ciclohexanol y ciclohexanona los cuales son desorbidos desde la superficie de estos fotocatalizadores. Después de esto la ciclohexanona es adsorbida de forma más eficiente que el ciclohexanol debido a la menor densidad de átomos de oxígeno presentes en las superficies de los oxihaluros de bismuto con respecto a la densidad de átomos de oxígeno con respecto a los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio para establecer enlaces de hidrógeno

En los oxihaluros de bismuto, el plano cristalino (1 1 0) es uno de los planos más expuestos, habiendo en estos materiales una menor disponibilidad de átomos de oxígeno disponibles para establecer enlaces de hidrógeno que el plano (1 0 1) de la anatasa. Ésta puede ser la razón de que el rendimiento ciclohexanol sea más alto en los oxihaluros de bismuto que en los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio. Cabe mencionar, que por medio de GC-MS no se detectaron compuestos distintos a ciclohexanol y ciclohexanona.

Finalmente, el oxyoduro de bismuto presenta una vía adicional para la generación de ciclohexanol, correspondiente la reacción directa entre el radical hidroxilo y el radical ciclohexilo, zona resaltada en rojo en la Figura 44B. De esta forma, la generación de ciclohexanol mediante esta vía compete con la generación de ciclohexanol y ciclohexanona mediante la reacción de desproporción del radical $C_6H_{11}OO\bullet$.

3.4. Estudio del efecto de la exposición preferencial de planos cristalinos en oxyoduro de bismuto sobre la selectividad de la oxofuncionalización de ciclohexano

En la Figura 45A se muestra los difractogramas obtenidos de las muestras de oxyoduro de bismuto sintetizadas mediante el método de coprecipitación a distintos valores de pH. Para clarificar de mejor forma el efecto del pH en la reacción de coprecipitación se graficó el cociente entre la intensidad de los planos (0 2 0) y (1 1 0) y el plano (0 0 1) (Figura 45B). Se observa una dependencia de la orientación de los planos anteriormente mencionados con respecto al pH en el cual se realizó la reacción de coprecipitación. A medida que se incrementa el valor de pH en la reacción de coprecipitación aumenta la exposición de los planos (1 1 0) con respecto a la exposición de los planos (0 0 1). Ese efecto es explicado por *Han et al* ^[110].

Aquí se demuestra que bajo condiciones ácidas los protones son adsorbidos con mayor fuerza en los planos con oxígenos terminales que en aquellos planos cristalinos en que los átomos de oxígeno están impedidos (planos 1 1 0) provocando, en consecuencias, que el crecimiento del cristal se desarrolle en la dirección (0 0 1). En la Tabla 7 se resumen las propiedades estructurales y electrónicas de los oxyoduros de bismuto.

Tabla 7: Propiedades estructurales y electrónicas de las muestras oxyoduro de bismuto sintetizadas a diferentes valores de pH.

Fotocatalizador	Tamaño de cristal ^a (nm)	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Volúmen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Bandgap ^b (eV)
BiOI - 4	29.1	5	5.8	0.007	1.87
BiOI - 6	33.9	3	5.4	0.004	1.86
BiOI - 8	32.6	1	3.4	0.001	1.85
BiOI - 10	31.3	1	3.7	0.001	1.86

^a Calculado a partir de las mediciones de XRD usando la ecuación de Scherrer.

^b Calculado a partir de los espectro de reflectancia difusa UV - Vis usando la función de Kubelka-Munk. Fuente: elaboración propia.

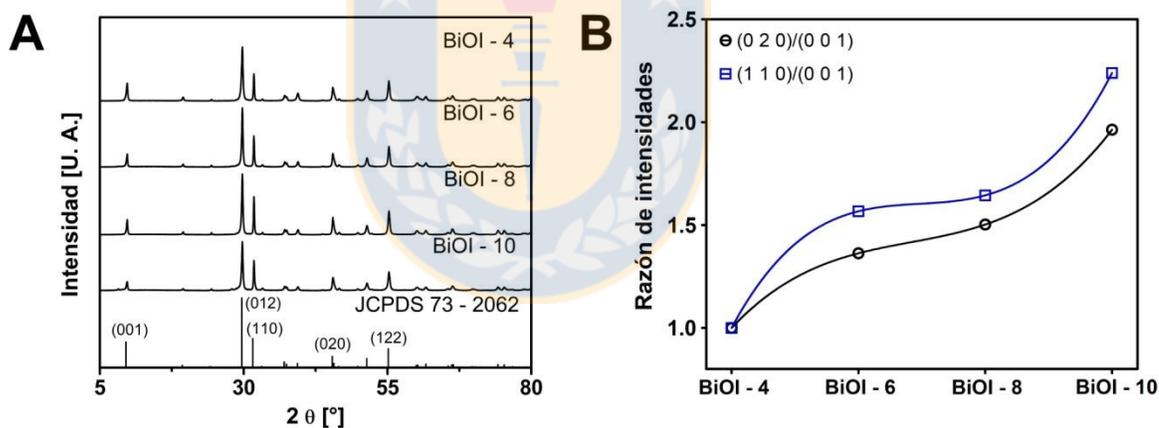


Figura 45: A. Patrón de difracción de rayos X de polvo de oxyoduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. B. Razones de intensidad de picos de difractogramas de muestras de BiOI sintetizadas a diferentes pHs. Todas las razones fueron normalizadas con respecto a BiOI - 4. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 46 se muestra la gráfica de Kubelka - Munk versus la energía de la radiación absorbida por las muestras de oxyoduro de bismuto preparadas por el método de coprecipitación a distintos valores de pH. En estas graficas no se observa algún efecto del pH sobre la banda de energía de estos materiales.

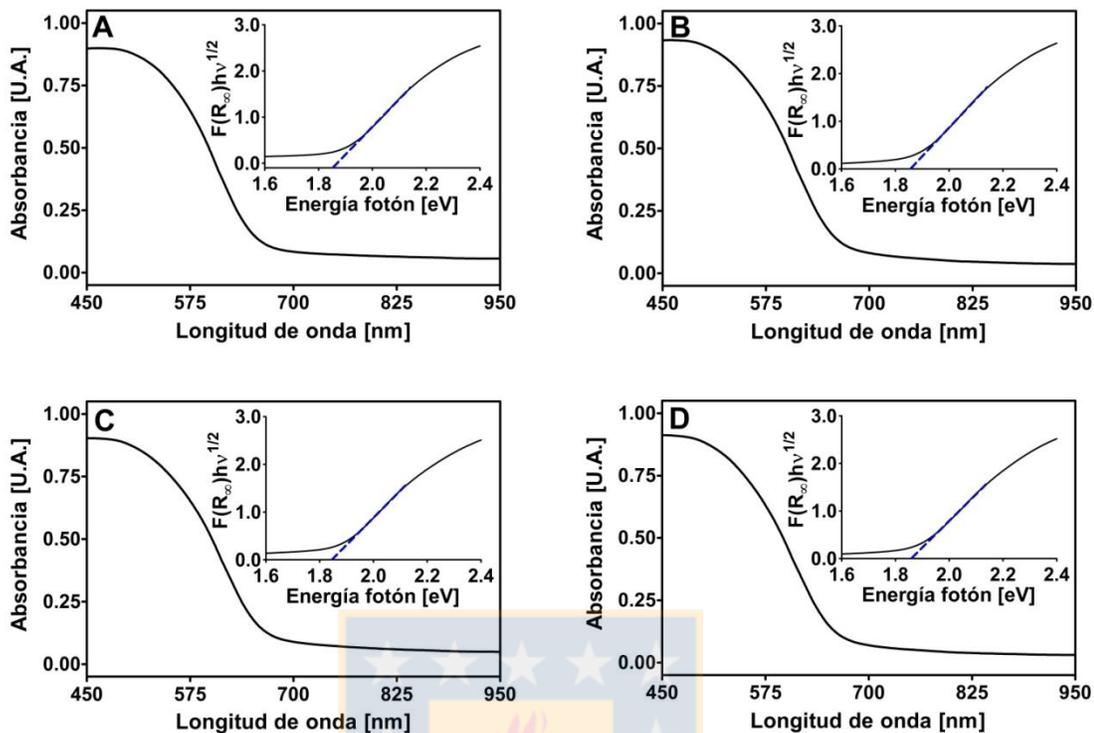


Figura 46: Espectros de reflectancia difusa de muestras de fotocatalizadores basados en oxihaluros de bismuto. En inserto se muestran las gráficas de Kubelka-Munk para determinación gráfica de energía de banda prohibida. **A.** BiOI-4, **B.** BiOI-6, **C.** BiOI-8 y **D.** BiOI-10. Fuente: elaboración propia.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras de oxiyoduro de bismuto cuyo pH fue ajustado a pH 4, 6, 8 y 10 (Figura 47A, 47B, 47C y 47D, respectivamente). Corresponden a isothermas de adsorción y desorción de tipo II, lo que sugiere que los oxiyoduro de bismuto corresponden a materiales no porosos. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido muestras que todas las muestras de oxiyoduro de bismuto presentan una estructura laminar (Figura 48). De esta forma el área específica de estos materiales se debe a este tipo de estructura laminar y no a la presencia de porosidad.

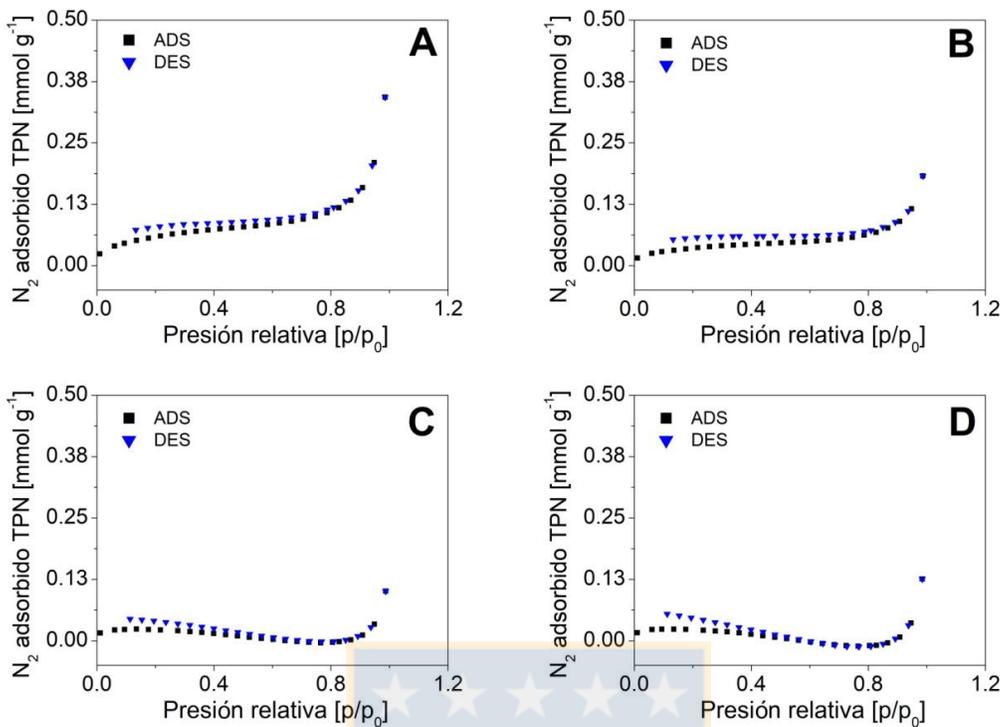


Figura 47: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de oxyoduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. **A.** BiOI-4, **B.** BiOI-6, **C.** BiOI-8 y **D.** BiOI-10. Fuente: elaboración propia.

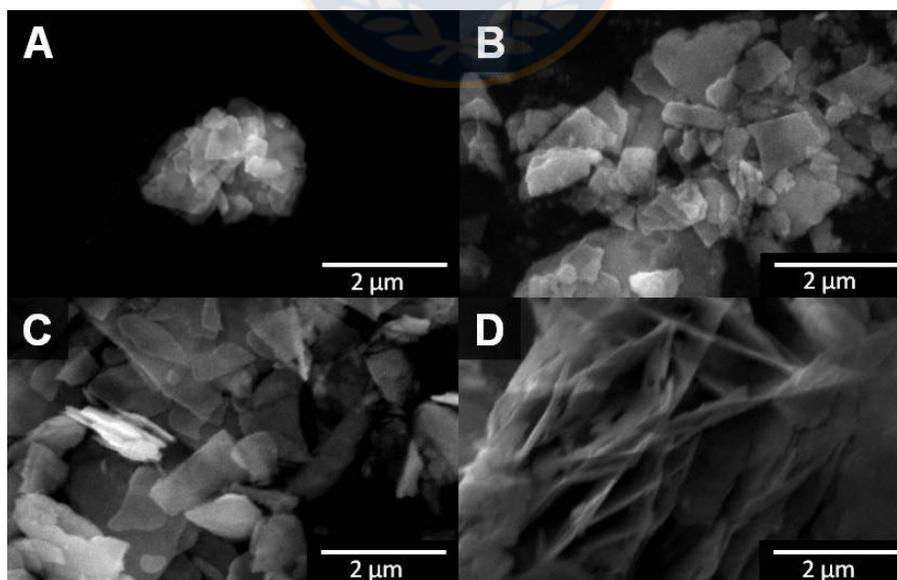


Figura 48: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de de oxyoduro de bismuto sintetizado por coprecipitación a distintos pHs. **A.** BiOI-4, **B.** BiOI-6, **C.** BiOI-8 y **D.** BiOI-10. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 49 se muestran los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona obtenidos tras 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano con los oxyoduros de bismuto sintetizados por coprecipitación a distintos pH. Con todos los oxyoduros de bismuto se observa una mayor producción de ciclohexanol que ciclohexanona. Este resultado es acorde con los resultados obtenidos por medio de la técnica de resonancia paramagnética electrónica, que evidenciaron la generación *in situ* de radicales hidroxilo durante la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano bajo fotoirradiación de luz visible. Como se discutió anteriormente, la generación de radicales hidroxilo inhibe la ruta de reacción que conduce a la generación de ciclohexanona, la cual se genera por la reacción de desproporción de radicales cicloperoxilo.

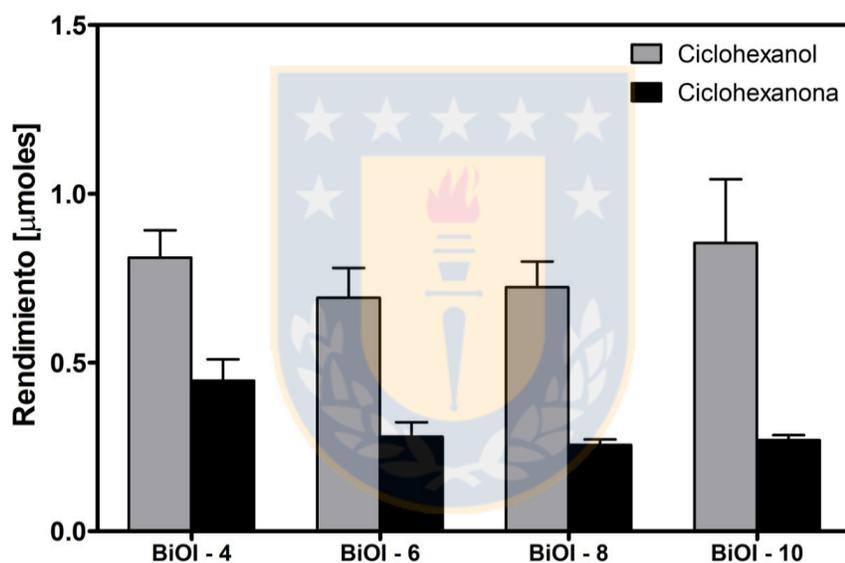


Figura 49: Rendimiento de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible catalizada por BiOI. Las barras grises y negras representan los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente. Fuente: elaboración propia.

Para establecer una relación entre la selectividad de la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano y la exposición preferencial de planos (1 1 0) se construyó una curva que grafica la razón de ciclohexanol/ciclohexanona (CHol/CHona) con respecto a la intensidad relativa de los planos (1 1 0) respecto a intensidad de los plano (0 1 0). Esta relación se muestra en la Figura 50. Se evidencia que existe una relación lineal entre la razón CHol/CHona y la razón de intensidad de planos (1 1 0)/(0 0 1) ($r^2 = 0,9414$). Este resultado es concordante con los resultados *Pan et al* ^[47], que indican que el oxyoduro de bismuto con

planos cristalinos (1 1 0), a diferencia de oxiyoduro de bismuto con exposición de planos (0 0 1), genera radicales hidroxilo. Esto sugiere que a medida que la orientación preferencial de los planos (1 1 0) en los fotocatalizadores basados en oxiyoduro de bismuto sea mayor, mayor será la producción de radicales hidroxilo y, por lo tanto, mayor la selectividad hacia ciclohexanol. Esto se debe a que la molécula de ciclohexano se activa mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno desde un enlace C-H, generando un radical ciclohexilo. En presencia de radicales hidroxilo, el radical ciclohexilo reacciona directamente con éstos, en una reacción radicalaria formando una molécula de ciclohexanol estable. De esta manera se inhibe la ruta de generación de moléculas de ciclohexanona, la cual deriva de la reacción de desproporción de radicales cicloperoxilo producto de la reacción entre un radical ciclohexilo y oxígeno molecular. Lo anterior explica es hecho de que los materiales basados en oxiyoduro de bismuto exhiban una mayor selectividad hacia ciclohexanol en la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible.

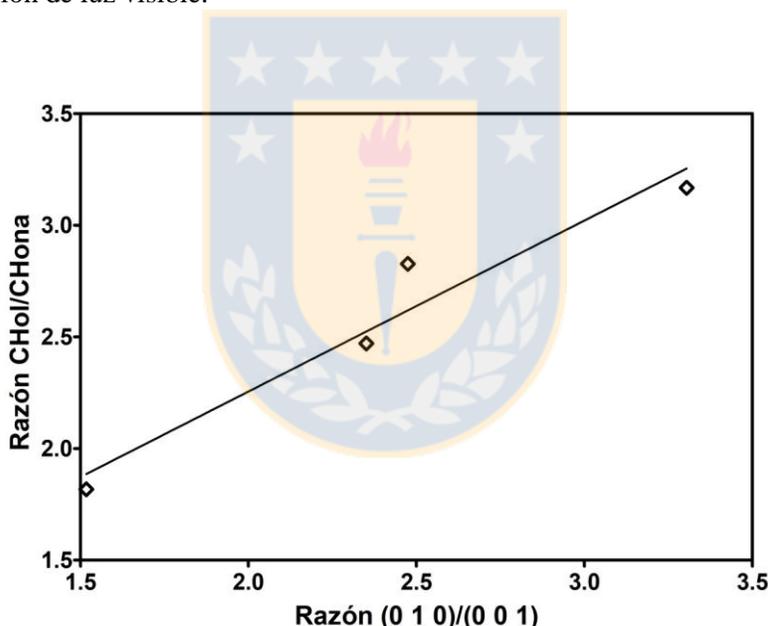
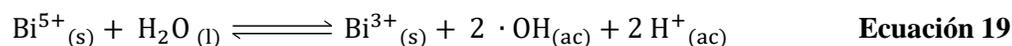


Figura 50: Dependencia de la razón ciclohexanol/ciclohexanona obtenida tras 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica bajo luz visible con respecto a la razón de intensidades de planos (1 1 0)/(0 0 1) obtenidas a partir de los difractogramas de las muestras de BiOI usadas como fotocatalizador. Fuente: elaboración propia.

El máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción para el oxiyoduro de bismuto son 0.60 y 2.39 eV, respectivamente. De acuerdo a lo anterior, el potencial estándar redox del par $\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}^{\text{III}}$ es 1.83 eV. Por otra parte, se tiene que el potencial estándar del par $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ a pH neutro es 2.18 eV comparado con el potencial estándar de

hidrógeno. Tomando en consideración de que las reacciones fotocatalíticas fueron realizadas en emulsiones inversas de agua en ciclohexano, se puede considerar que estas reacciones ocurren en medio acuoso en la interfase de las microgotas de agua suspendidas en ciclohexano

La ecuación 19 corresponde a la ecuación neta de la producción de radicales hidroxilo desde agua catalizada por BiOI:



De esta forma el potencial de la reacción redox global está dada por la ecuación 20:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}} - \left(E^{\circ}_{\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} - \frac{0.05917}{n} \text{Log} [\cdot \text{OH}]^2 [\text{H}^+]^2 \right) \quad \text{Ecuación 20}$$

Considerando que la concentración de radicales hidroxilo generados es igual a la concentración de iones hidronio generados y que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, se llega a la ecuación 21, que muestra la concentración de radicales hidroxilo en la condición de equilibrio:

$$10^{-11.83/4} = [\cdot \text{OH}] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Ecuación 21}$$

De acuerdo con la Ecuación 21 la reacción en equilibrio termodinámico generaría radicales hidroxilo, siendo coherente con los resultados experimentales, en donde se evidenció la generación de radicales hidroxilo en el sistema fotocatalítico con oxiyoduro de bismuto. Por otra parte, desde la ecuación 21 se desprende que a concentraciones inferiores a $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de radical hidroxilo, el potencial termodinámico de la celda es positivo y, por lo tanto, la reacción neta (Ecuación 19) espontánea. La producción de radicales hidroxilo estaría relacionada directamente con la mayor selectividad de estos materiales para ciclohexanol, debido a la reacción entre radical hidroxilo y radical ciclohexilo. La reacción entre el radical hidroxilo y el radical ciclohexilo compite a su vez con la vía que conlleva a la generación de ciclohexanona producto de la reacción de desproporción de los radicales ciclohexilperoxilo. (Figura 51).

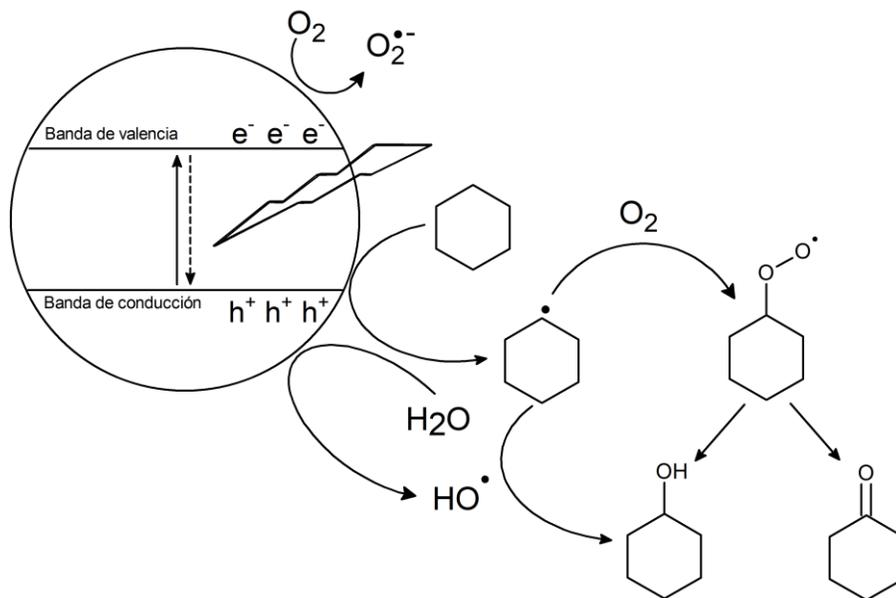


Figura 51. Mecanismo propuesto para la oxofuncionalización de ciclohexano sobre oxiyoduro de bismuto bajo irradiación de lámpara de haluros metálicos. Fuente: elaboración propia.

3.5. Optimización del rendimiento de ciclohexanol y ciclohexanona en la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano empleando el fotocatalizador comercial TiO₂ Degussa P25

A pesar que el oxiyoduro de bismuto presenta actividad fotocatalítica en la oxofuncionalización de ciclohexano bajo irradiación de luz visible. Los rendimientos son bajos en comparación al dióxido de titanio. El Degussa P25 es un estándar fotocatalítico comercial compuesto por dióxido de titanio de fase rutilo y anatasa en la razón 3:1. Esta combinación le confiere material buenas propiedades fotocatalíticas debido a la transferencia electrónica entre rutilo y anatasa.^[111] En un estudio de foto-oxidación de ciclohexano sobre dióxido de titanio Degussa P25, en ciclohexano puro, *Almquist y Biswas*^[112] encontraron que la producción de ciclohexanona predomina en gran medida sobre la de ciclohexanol. Resultados que son acordes a los obtenidos en este trabajo con los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio.

Algunos autores proponen que los solventes cambian el comportamiento de adsorción y desorción de del ciclohexano y sus correspondientes compuestos oxofuncionalizados sobre el dióxido de titanio^[84]. En este trabajo se estudiará el efecto del uso de acetonitrilo como solvente debido a que éste es estable bajo condiciones fotocatalíticas^[105]. *Retcher et al*^[27] en un estudio de oxidación de ciclohexano sobre sales de hierro en acetonitrilo/agua a 50°C

obtuvieron una razón $CHol/CHona$ igual a 0.61. Este resultado es interesante desde el punto de vista de que en este trabajo con el fotocatalizador basado en dióxido de titanio con el que se obtuvo una mayor razón $CHol/CHona$ fue el dióxido de titanio fase anatasa no dopado (razón $CHol/CHona = 0.22$). Considerando esto último y, que el ciclohexanol posee un valor comercial más elevado que ciclohexanona es necesario optimizar el rendimiento de ciclohexanol y ciclohexanona en acetonitrilo bajo condiciones de temperatura y presión ambiental mediante el empleo de dióxido de titanio como catalizador y empleando luz visible como fuente de energía.

En la Figura 52 se muestra la caracterización del fotocatalizador comercial Degussa P25 empleado en el estudio de optimización del rendimiento de ciclohexanol y ciclohexanona en la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano. En la Figura 52A se presenta el espectro de reflectancia difusa con el inserto de la gráfica de Kubelka-Munk, Desde esta curva se desprende que este material presenta una banda de energía prohibida de aproximadamente 3.2 eV. En la Figura 52B se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra de TiO_2 Degussa P25. Esta curva corresponde a una isoterma de tipo II, indicando que este material no presenta porosidad. Desde este análisis se desprende que este material presenta un área específica de $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La imagen de microscopía electrónica de barrido (Figura 52C) muestra que este material está conformado por aglomeraciones de partículas de diámetro más pequeño, no obstante, mediante este análisis no es posible estimar el tamaño ni la forma de las partículas del dióxido de titanio Degussa P25.

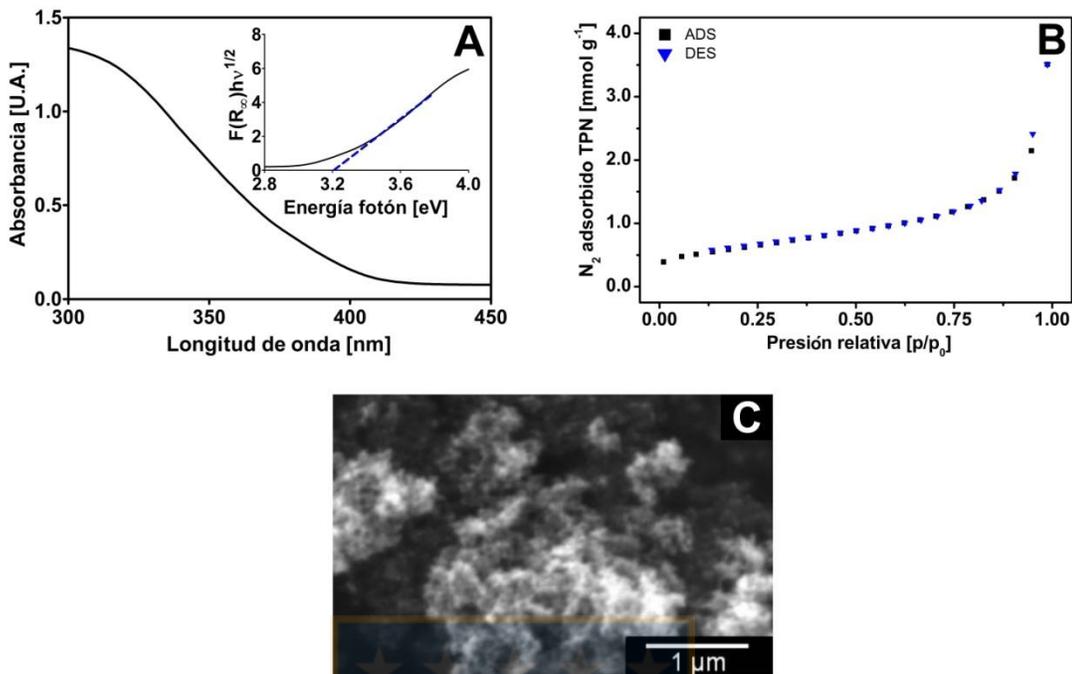


Figura 52: Caracterización de fotocatalizador comercial Degussa P25. **A.** Espectro de reflectancia difusa con inserto de gráfica de Kubelka-Munk **B.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. **C.** Imagen de microscopía electrónica de barrido. Fuente: elaboración propia.

Tabla 8: Concentraciones de ciclohexanol observadas tras 180 minutos de reacción fotocatalítica bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25 y las predichas por el modelo obtenido desde el diseño experimental central compuesto circunscrito.

Experimento	Carga de fotocatalizador (g L ⁻¹)	Concentración de agua (mmol L ⁻¹)	Concentración de ciclohexanol (μmoles L ⁻¹)	
			Observado	Predicho
1	4.9 (-1)	2226 (-1)	483	454
2	6.2 (1)	2226 (-1)	503	----
3	4.9 (-1)	2666 (1)	432	411
4	6.2 (1)	2666 (1)	327	334
5	4.6 (-√2)	2446 (0)	422	453
6	6.4 (√2)	2446 (0)	264	255
7	5.5 (0)	2135 (-√2)	341	357
8	5.5 (0)	2757 (√2)	380	385
9	5.5 (0)	2446 (0)	591	591
10	5.5 (0)	2446 (0)	572	591
11	5.5 (0)	2446 (0)	609	591

Fuente: elaboración propia.

Tabla 9: Concentraciones de ciclohexanona observadas tras 180 minutos de reacción fotocatalítica bajo irradiación de luz visible catalizada por Degussa P25 y las predichas por el modelo obtenido desde el diseño experimental central compuesto circunscrito.

Experimento	Carga de fotocatalizador (g L ⁻¹)	Concentración de agua (mmol L ⁻¹)	Concentración de ciclohexanona (μmoles L ⁻¹)	
			Observado	Predicho
1	4.9 (-1)	2226 (-1)	1030	978
2	6.2 (1)	2226 (-1)	1326	----
3	4.9 (-1)	2666 (1)	941	893
4	6.2 (1)	2666 (1)	734	738
5	4.6 (-√2)	2446 (0)	890	951
6	6.4 (√2)	2446 (0)	605	592
7	5.5 (0)	2135 (-√2)	810	837
8	5.5 (0)	2757 (√2)	835	856
9	5.5 (0)	2446 (0)	1293	1330
10	5.5 (0)	2446 (0)	1350	1330
11	5.5 (0)	2446 (0)	1346	1330

Fuente: elaboración propia.

En la Figura 53, se muestra la superficie de respuesta de la concentración de ciclohexano tras 180 minutos reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25. La región roja de la superficie de respuesta representa las condiciones a las cuales la concentración de ciclohexanol obtenida es relativamente más alta dentro del dominio de los factores estudiados mientras que las regiones azules de la superficie representa las condiciones en las cuales la concentración de ciclohexanol obtenida fue relativamente más baja. Además, Se puede apreciar que la superficie de respuesta posee una forma convexa, lo que significa que se encontraron condiciones óptimas, dentro del dominio estudiado, para los factores que influyen sobre concentración de ciclohexanol. De esta superficie de respuesta se obtiene que los valores óptimos de la carga de catalizador y concentración de agua son 5,3 g L⁻¹ y 2448 mmol L⁻¹, respectivamente.

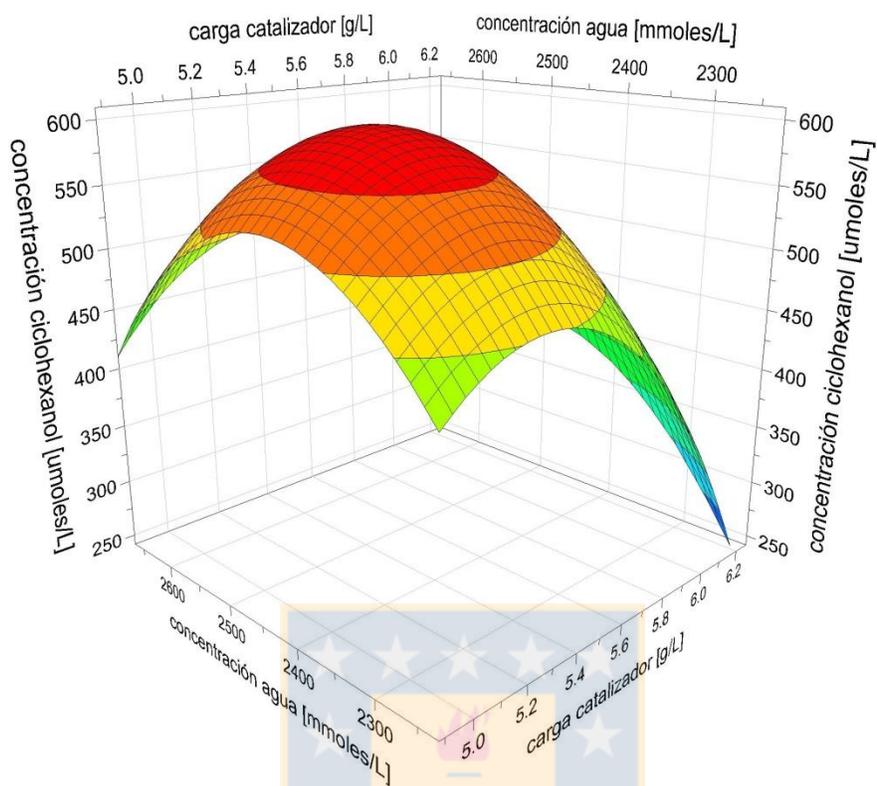


Figura 53: Superficie de respuesta de la concentración de ciclohexanol obtenida luego de 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz visible. Fuente: elaboración propia.

Por otra parte, también se evaluó la concentración de ciclohexanona mediante el método de superficie de respuesta (Figura 54) encontrándose que los valores de carga de catalizador y concentración de agua para obtener una concentración óptima de ciclohexanona son 5.4 g L^{-1} y 2443 mmol L^{-1} , respectivamente. Estas condiciones son muy cercanas a las obtenidas para la concentración de ciclohexanona.

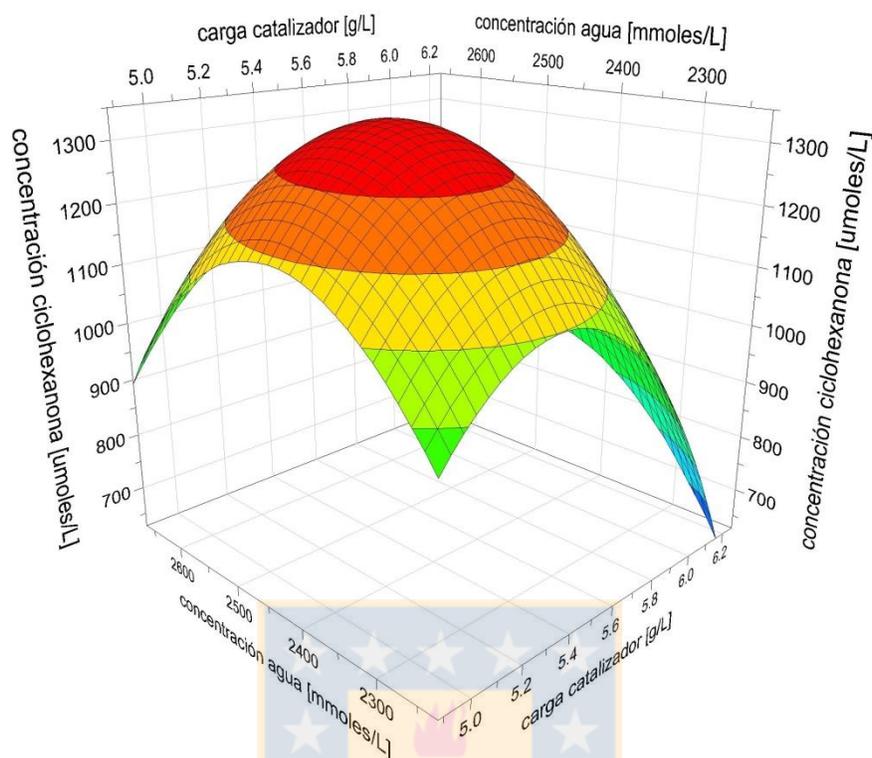


Figura 54: Superficie de respuesta de la concentración de ciclohexanona obtenida luego de 180 minutos de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz visible. Fuente: elaboración propia.

Del diseño experimental se obtuvieron las ecuaciones los polinomios de respuesta que describen la dependencia de las concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona luego de 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano 2% v/v en acetonitrilo en función de la carga de catalizador y concentración de agua. Las ecuaciones 20 y 21 representan la dependencia de las concentraciones de ciclohexanol y ciclohexanona, respectivamente, de la carga de catalizador y concentración de agua. Los valores en paréntesis representan la desviación estándar de cada uno de los coeficientes codificados del polinomio de respuesta.

$$Y(\text{CHol}) = 591(\pm 17) - 70(\pm 12) \text{ cat} + 10(\pm 12) \text{ agua} - 118(\pm 12) \text{ cat}^2 - 110(\pm 12) \text{ agua}^2 + 32(\pm 19) \text{ cat} * \text{ agua}$$

Ecuación 20

El polinomio de respuesta de la concentración de ciclohexanol muestra que la carga de catalizador incide negativamente sobre la concentración de ciclohexanol, esto se explica por el hecho de que al haber presente una mayor cantidad de catalizador se tiene una mayor superficie de catalizador disponible para catalizar la oxofuncionalización de ciclohexano. Además debido que la superficie este semiconductor es polar, las moléculas de ciclohexano permanecen adsorbidas sobre la superficie de éste, oxidándolas a ciclohexanona y otros compuestos de oxidación. Además el coeficiente del término cuadrático de la carga de catalizador es negativo indicando que esta variable tiene un máximo en la función. Cuando se aumenta demasiado la carga de catalizador, el rendimiento disminuye producto del aumento de la dispersión de la radiación incidente por las partículas de catalizador que están suspendidas, disminuyendo de esta forma la absorción de luz por parte de las partículas de catalizador más internas en la suspensión. Por otra parte, desde el polinomio se desprende que la concentración de agua del reactor influye de forma positiva sobre la concentración de ciclohexanol, lo que puede explicarse por el hecho de que a medida que se aumenta la concentración de agua se aumenta la polaridad del solvente en el que se desarrolla la reacción, favoreciendo la desorción del ciclohexanol desde la superficie del dióxido de titanio, inhibiendo su oxidación a ciclohexanona. El coeficiente del término cuadrático de la concentración de agua es negativo, indicando que la función posee un máximo asociado a este factor.

$$Y(\text{CHona}) = 1330(\pm 32) - 127(\pm 22) \text{ cat} + 7(\pm 22) \text{ agua} - 279(\pm 24) \text{ cat}^2 - 242(\pm 24) \text{ agua}^2 + 49(\pm 35) \text{ cat} * \text{ agua}$$

Ecuación 21

Similarmente a lo observado para la concentración de ciclohexanol el factor del término relacionado a la carga de catalizador posee signo negativo. Indicando que, posiblemente, un aumento de la superficie del catalizador disponible provoque que la ciclohexanona producida sea sobre oxidada, disminuyendo su rendimiento. El coeficiente del término cuadrático de la carga de catalizador es negativo indicando que existe un valor óptimo de concentración de ciclohexanona relacionado a factor. Por otra parte la influencia de la concentración de agua no tiene un efecto significativo sobre la concentración de ciclohexanona (el coeficiente no es significativo). Pese a lo anterior, el coeficiente del término cuadrático de la concentración de agua tiene un valor negativo y es significativo indicando que existe una concentración de agua a la que la concentración de ciclohexanona es óptima.

Al comparar la tasa conversión de ciclohexano luego de 180 minutos de reacción de oxofuncionalización fotocatalítica con dióxido de titanio Degussa P25 obtenida en ciclohexano puro con respecto a la reacción desarrollada acetonitrilo en las condiciones óptimas del diseño experimental, se puede observar que las tasas de conversión en acetonitrilo son más de 15 veces más altas para ciclohexanona y, alrededor de 380 veces más alta en el caso de ciclohexanol (Figura 55). Estos resultados sugieren que la reacción se desarrolla se forma más eficiente en un solvente polar como el acetonitrilo. Por otra parte, la selectividad de la reacción de oxofuncionalización incrementa significativamente hacia ciclohexanol cuando se desarrolla en acetonitrilo.

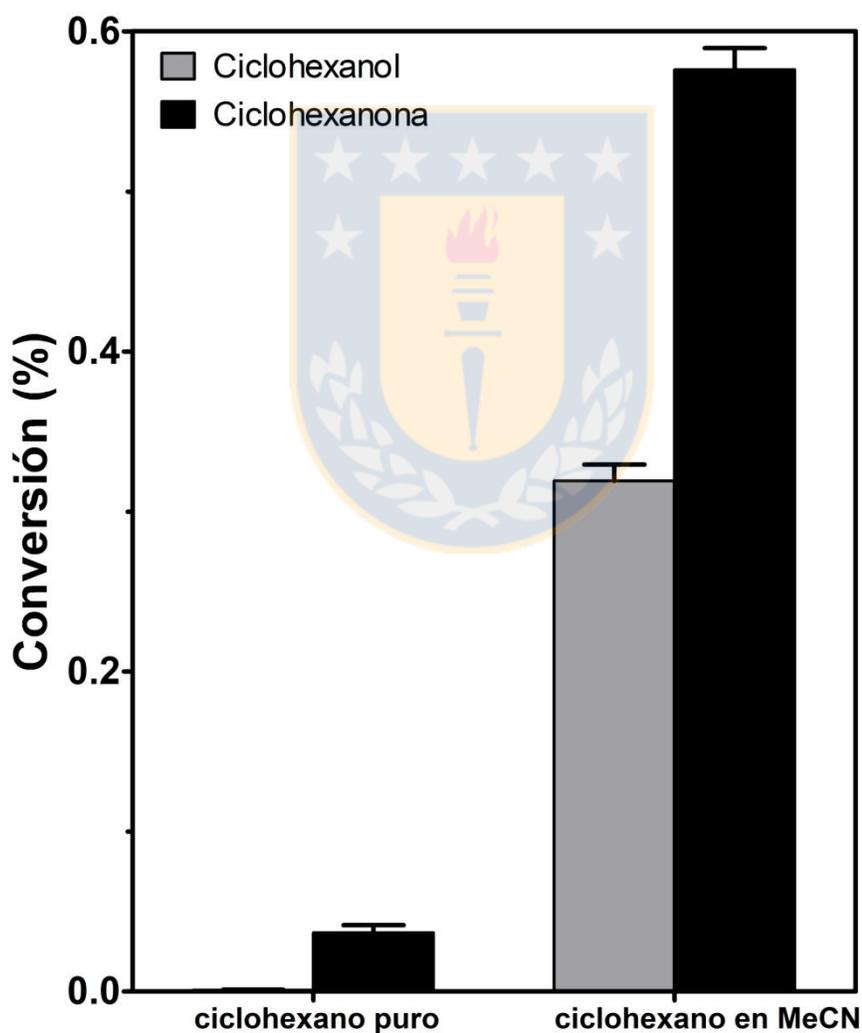


Figura 55: Efecto del disolvente sobre las tasas de conversión y selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano empleando dióxido de titanio Degussa P25 como fotocatalizador (1 g L^{-1}). Fuente: elaboración propia.

Para comprobar la posibilidad de efectuar la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano con irradiación de luz solar, se realizaron reacciones de oxofuncionalización de ciclohexano con irradiación directa de la luz del sol (Figura 56) con una carga de catalizador de $5,5 \text{ g L}^{-1}$ y una concentración de agua de 2446 mmol L^{-1} , es decir, en las condiciones centrales del diseño experimental (Tabla 4), las que son cercanas a las condiciones óptimas obtenidas desde las superficies de respuesta.

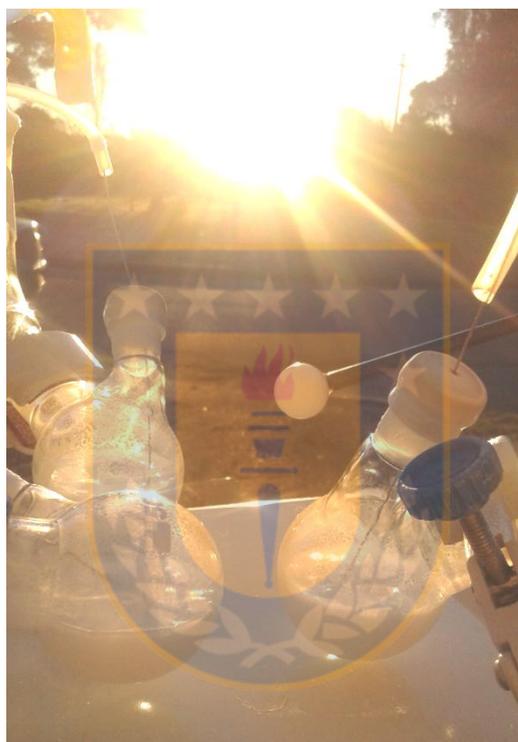


Figura 56: Reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de luz solar. Fuente: elaboración propia.

Se compararon los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona obtenidos de la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano con dióxido de titanio Degussa P25 bajo irradiación de la lámpara de haluros metálicos con los obtenidos bajo irradiación de luz solar en las mismas condiciones de reacción.

En la Figura 57 se muestra un gráfico de barras de los rendimientos obtenidos en la reacción anteriormente mencionada con las dos fuentes de irradiación. Los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexano se representan por las barras grises y negras, respectivamente. Se observa los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona son más altos al emplear la lámpara de haluros metálicos.

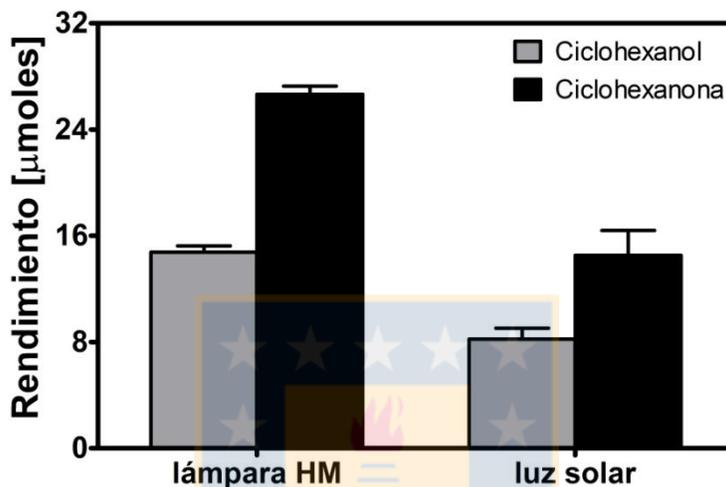


Figura 57: Efecto de la fuente de irradiación sobre los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona de la reacción de oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano catalizada por dióxido de titanio Degussa P25 en las condiciones óptimas determinadas mediante diseño experimental. Fuente: elaboración propia.

Para determinar si el rendimiento de la conversión fotocatalítica de ciclohexano en ciclohexanol y ciclohexanona está relacionado a las intensidades de la irradiación incidente sobre los fotorreactores, se registró *in situ* la intensidad de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) tanto en las reacciones desarrolladas bajo irradiación de la lámpara de haluros metálicos Osram Powerstar HQI-E WD como en los experimentos realizados bajo irradiación de luz solar. En la Figura 58 se observa el registro de la intensidad de la radiación PAR durante los 180 minutos de cada reacción. En la gráfica se observa que la intensidad de la radiación, en promedio, es más alta en la radiación del sol. A pesar de esto los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexanona son más bajos en los experimentos desarrollados bajo irradiación de luz solar.

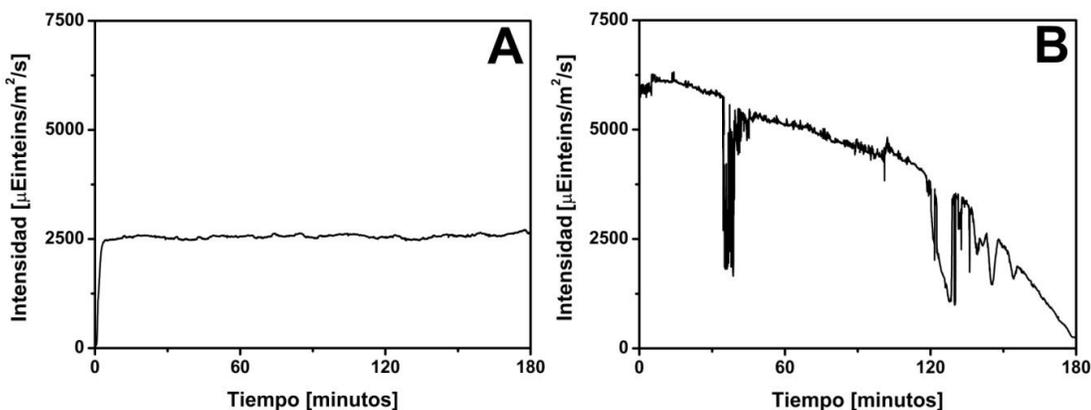


Figura 58: Intensidad de radiación PAR en función del tiempo de irradiación. **A.** lámpara de haluros metálicos. **B.** radiación solar. Fuente: elaboración propia.

Cabe mencionar que el detector del radiómetro empleado para registrar la radiación PAR es de tipo 4 pi, lo que significa que registra la radiación proveniente desde todos los ejes de coordenadas. Considerando lo anterior, y que los experimentos bajo irradiación bajo luz solar se desarrollaron a la intemperie a diferencia de los desarrollados con la lámpara de haluros metálicos dentro de un reactor con dimensiones definidas, es posible pensar que los valores de la intensidad de radiación en los experimentos realizados bajo radiación solar estén sobrevalorados. Por otra parte, también debe considerarse los espectros de cada una de las fuentes de irradiación. En la Figura 59 se muestra una comparativa entre el espectro solar AM1.5G y el espectro de emisión de la lámpara de haluros metálicos. Debe considerarse que la radiación detectada por el radiómetro es PAR, lo que significa que este instrumento sólo detecta aquellos fotones comprendidos en el rango de longitudes de onda de 400-700 nanómetros. Es posible observar en la Figura 59 que el espectro solar posee una intensidad relativamente más alta en ese intervalo de longitudes de onda, lo cual sobreestima el valor de la intensidad registrada para la radiación solar con respecto a la intensidad de la radiación de la lámpara de haluros metálicos. De esta forma, relacionar el rendimiento con la radiación registrada involucraría un error inherente a la determinación de la intensidad de irradiación debido a que no se considera el rango espectral más importante, que es justamente el de longitudes de onda menores a los 400 nm. Esto debido a que el dióxido de titanio posee una banda de energía prohibida de 3,2 eV lo cual, sólo le permite transferir un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción con la energía de fotones con longitudes de onda menores a los 387 nm.

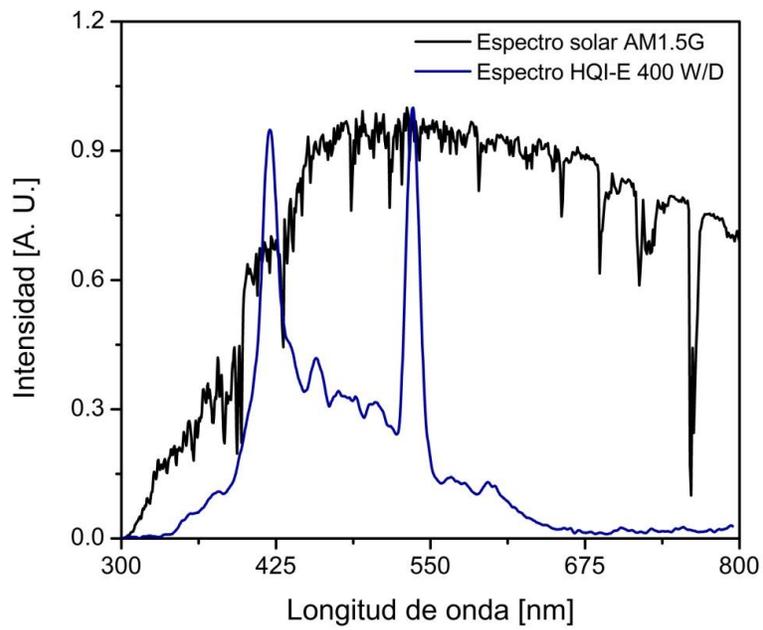


Figura 59: Comparación de espectro solar AM1.5G con espectro de emisión de lámpara de haluros metálicos empleada en experimentos de oxofuncionalización fotocatalítica. Fuente: elaboración propia.



CAPÍTULO 4 - CONCLUSIONES

De los hidrocarburos estudiados, fue posible oxofuncionalizar selectivamente ciclohexano bajo condiciones de temperatura y presión ambiental, empleando radiación solar simulada como fuente de energía y semiconductores con conocida actividad fotocatalítica bajo la región del visible.

Fue posible modular la selectividad de la oxofuncionalización fotocatalítica de ciclohexano en función del material empleado como fotocatalizador y el solvente.

El oxiyoduro de bismuto presentó la mayor selectividad para la producción de ciclohexanol. En contraste los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio, presentaron el mejor rendimiento para ciclohexanona.

En todos los sistemas ensayados, se identificó el radical cicloperoxilo como intermediario de reacción. No obstante, sólo en las reacciones de oxofuncionalización de ciclohexano catalizadas por oxiyoduro de bismuto hubo evidencia de producción de radicales hidroxilo. Además sólo con este fotocatalizador se obtuvo un rendimiento mayor de ciclohexanol que de ciclohexanona.

Las diferencias en la selectividad de la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano catalizadas por fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y oxihaluros de bismuto fueron asociadas a las diferencias de las propiedades superficiales de estos dos tipos de materiales. La selectividad especial exhibida por el oxiyoduro de bismuto fue asociada con la producción de radicales hidroxilo.

CAPÍTULO 5 - PROYECCIONES

- Con el objetivo de confirmar que la dependencia encontrada entre el aumento de la selectividad de la reacción de oxofuncionalización de ciclohexano catalizado por oxioduro de bismuto hacia la formación de ciclohexanol y el aumento relativo de los planos cristalinos (1 1 0), se debe a que estos últimos son capaces de producir directamente radicales hidroxilo, debe ser confirmado mediante análisis de EPR *in situ*.
- Con el objetivo de aumentar el área superficial de los materiales basados en oxihaluros de bismuto, deben ser estudiadas otras rutas de síntesis de estos materiales, para obtener de esa forma materiales con mayor actividad fotocatalítica.
- Para comprender de mejor forma el comportamiento fotocatalítico de los fotocatalizadores sintetizados, es necesario estudiar el desempeño de éstos en reacciones en solución acuosa, como la degradación de colorantes.
- Por otra parte, para ampliar el espectro de aplicación de estos materiales, como por ejemplo la formación de películas con actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes, es de importancia la realización de un estudio acabado de las técnicas de inmovilización de estos materiales sobre sustratos inertes.

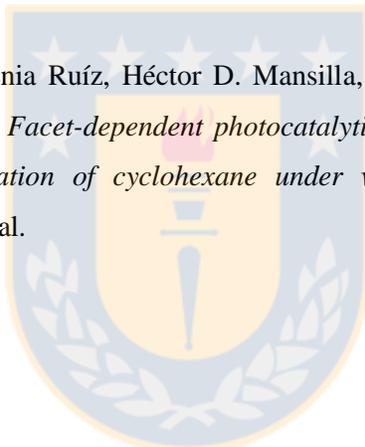
ARTÍCULOS Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Artículos publicados

- Adolfo Henríquez, Héctor D. Mansilla, Azael Martínez de la Cruz, Juanita Freer, David Contreras, *Selective oxofunctionalization of cyclohexane over titanium dioxide-based and bismuth oxyhalide (BiOX, X = Cl-, Br-, I-) photocatalysts by visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental 206 (2017) 252-262. Aceptado el 6 de enero de 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.022> (I.F. 9.446).

Artículos enviados

- Adolfo Henríquez, Yessenia Ruíz, Héctor D. Mansilla, Azael Martínez-de la Cruz, Gina Pecchi, David Contreras. *Facet-dependent photocatalytic activity of bismuth oxyiodide in selective oxofunctionalization of cyclohexane under visible light*. Enviado a Applied Catalysis B: Environmental.



Presentaciones en congresos

- Adolfo Henríquez, David Contreras, Héctor Mansilla, Azael Martínez-de la Cruz. *Selective oxofunctionalization of cyclohexane by heterogeneous photocatalysis under mild conditions*. International Symposium on Green Chemistry, 16 - 19 de Mayo de 2017, La Rochelle, Francia.
- David Contreras, Adolfo Henríquez, Francisca Benítez, Lorena Cornejo, Héctor Mansilla, Juanita Freer. *Selective oxofunctionalization of hydrocarbons by semiconductor-based heterogeneous photocatalysis under visible light*, 32° Congreso Latinoamericano de Química, XXXI Jornadas Chilenas de Química, 19 - 22 de enero de 2016, Concepción, Chile.

REFERENCIAS

- [1] G. Dey, A. Belapurkar, K. Kishore, Photo-catalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 163 (2004) 503-508.
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [3] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II, *Chemosphere*, 82 (2011) 1422-1430.
- [4] H.J.H. Fenton, LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65 (1894) 899-910.
- [5] J. Panchompoo, L. Aldous, M. Kabeshov, B. Pilgrim, T. Donohoe, R. Compton, A green approach to Fenton chemistry: mono-hydroxylation of salicylic acid in aqueous medium by the electrogeneration of Fenton's reagent, *New Journal of Chemistry*, 36 (2012) 1265-1272.
- [6] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The photo-Fenton reaction - An effective photochemical waste-water treatment process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 73 (1993) 75-78.
- [7] A. Mills, S. LeHunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [8] J. Herrmann, Titania-based true heterogeneous photocatalysis, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 3655-3665.
- [9] C. McCullagh, P. Robertson, M. Adams, P. Pollard, A. Mohammed, Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 211 (2010) 42-46.
- [10] P. Robertson, J. Robertson, D. Bahnemann, Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 211 (2012) 161-171.
- [11] L. Lawton, P. Robertson, B. Cornish, M. Jaspars, Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO₂ photocatalytic oxidation, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 771-775.
- [12] P. Robertson, D. Bahnemann, L. Lawton, E. Bellu, A study of the kinetic solvent isotope effect on the destruction of microcystin-LR and geosmin using TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B-Environmental*, 108 (2011) 1-5.
- [13] J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H. Mansilla, Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discoloration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 151 (2002) 213-219.
- [14] J. Lea, A. Adesina, The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 118 (1998) 111-122.
- [15] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, C. O'Rourke, Action spectra of P25 TiO₂ and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid, *Applied Catalysis B-Environmental*, 150 (2014) 338-344.
- [16] Y. Shiraishi, T. Hirai, Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 157-170.

- [17] M. Castellote, N. Bengtsson, Principles of TiO₂ Photocatalysis, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP2011, pp. 5-10.
- [18] Y. Zhang, N. Zhang, Z. Tang, Y. Xu, Transforming CdS into an efficient visible light photocatalyst for selective oxidation of saturated primary C-H bonds under ambient conditions, *Chemical Science*, 3 (2012) 2812-2822.
- [19] I. Prat, A. Company, V. Postils, X. Ribas, L. Que, J. Luis, M. Costas, The Mechanism of Stereospecific CH Oxidation by Fe(Pytaen) Complexes: Bioinspired Non-Heme Iron Catalysts Containing cis-Labile Exchangeable Sites, *Chemistry-A European Journal*, 19 (2013) 6724-6738.
- [20] M. Gonzalez, S. Howell, S. Sikdar, Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase, *Journal of Catalysis*, 183 (1999) 159-162.
- [21] L. Barrio, P. Toribio, J. Campos-Martin, J. Fierro, An experimental and theoretical study of the catalytic effect of quaternary ammonium salts on the oxidation of hydrocarbons, *Tetrahedron*, 60 (2004) 11527-11532.
- [22] M. Qadir, J. Scholten, J. Dupont, TiO₂ nanomaterials: Highly active catalysts for the oxidation of hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 383 (2014) 225-230.
- [23] E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. Urlacher, J. Pleiss, R. Glaser, W. Einicke, G. Sprenger, U. Beifuss, E. Klemm, C. Liebner, H. Hieronymus, S. Hsu, B. Plietker, S. Laschat, Selective Catalytic Oxidation of C-H Bonds with Molecular Oxygen, *Chemcatchem*, 5 (2013) 82-112.
- [24] J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. Bell, Molecular-sieve catalysts for the selective oxidation of linear alkanes by molecular oxygen, *Nature*, 398 (1999) 227-230.
- [25] G. Shul'pin, T. Sooknoi, L. Shul'pina, The influence of organic additives on the regioselectivity of oxygenation of alkanes with hydrogen peroxide in the presence of TS-1 titanium silicalite, *Petroleum Chemistry*, 48 (2008) 36-39.
- [26] A. Silva, J. Botelho, Peroxidative oxidation of cyclic and linear hexane catalysed by supported iron complexes under mild and sustainable conditions, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 381 (2014) 171-178.
- [27] B. Retcher, J. Costa, J. Tang, R. Hage, P. Gamez, J. Reedijk, Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 286 (2008) 1-5.
- [28] A. Shilov, G. Shul'pin, Activation of C-H bonds by metal complexes, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2879-2932.
- [29] S. Lee, R. Raja, K. Harris, J. Thomas, B. Johnson, G. Sankar, Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H₂O₂ in the presence of a TAPO-5 catalyst, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 1520-1523.
- [30] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, A "green" route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide, *Science*, 281 (1998) 1646-1647.
- [31] D. De Vos, S. de Wildeman, B. Sels, P. Grobet, P. Jacobs, Selective alkene oxidation with H₂O₂ and a heterogenized Mn catalyst: Epoxidation and a new entry to vicinal cis-diols, *Angewandte Chemie-International Edition*, 38 (1999) 980-983.

- [32] W. Nam, R. Ho, J. Valentine, Iron cyclam complexes as catalysts for the epoxidation of olefins by 30-percent aqueous hydrogen-peroxide in acetonitrile and methanol, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1991) 7052-7054.
- [33] Y. Cao, H. Yu, F. Peng, H. Wang, Selective Allylic Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 1617-1625.
- [34] X. Cai, H. Wang, Q. Zhang, J. Tong, Z. Lei, Magnetically recyclable core-shell Fe₃O₄@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 383 (2014) 217-224.
- [35] D. Jiang, T. Mallat, D. Meier, A. Urakawa, A. Baiker, Copper metal-organic framework: Structure and activity in the allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 26-33.
- [36] S. Dapurkar, H. Kawanami, K. Komura, T. Yokoyama, Y. Ikushima, Solvent-free allylic oxidation of cycloolefins over mesoporous CrMCM-41 molecular sieve catalyst at 1 atm dioxygen, *Applied Catalysis A-General*, 346 (2008) 112-116.
- [37] H. Park, W. Choi, Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates, *Catalysis Today*, 101 (2005) 291-297.
- [38] A. Khenkin, L. Weiner, R. Neumann, Selective ortho hydroxylation of nitrobenzene with molecular oxygen catalyzed by the H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ polyoxometalate, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 9988-9989.
- [39] L. Kesavan, R. Tiruvalam, M. Ab Rahim, M. bin Saiman, D. Enache, R. Jenkins, N. Dimitratos, J. Lopez-Sanchez, S. Taylor, D. Knight, C. Kiely, G. Hutchings, Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles, *Science*, 331 (2011) 195-199.
- [40] R. Molinari, A. Caruso, T. Poerio, Direct benzene conversion to phenol in a hybrid photocatalytic membrane reactor, *Catalysis Today*, 144 (2009) 81-86.
- [41] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 5259-5275.
- [42] R. Candal, S. Bilmes, M. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica, in: M. Blesa (Ed.) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Red Iberoamericana CYTED VIII-G2001, pp. 79-101.
- [43] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces - Principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [44] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [45] F. Amano, T. Tanaka, Propylene oxide synthesis and selective oxidation over supported metal oxide photocatalysts with molecular oxygen, *Chemistry Letters*, 35 (2006) 468-473.
- [46] A. Mera, Y. Moreno, J. Pivan, O. Pena, H. Mansilla, Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 289 (2014) 7-13.
- [47] M. Pan, H. Zhang, G. Gao, L. Liu, W. Chen, Facet-Dependent Catalytic Activity of Nanosheet-Assembled Bismuth Oxyiodide Microspheres in Degradation of Bisphenol A, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 6240-6248.

- [48] A. Mera, Y. Moreno, D. Contreras, N. Escalona, M. Melendrez, R. Mangalaraja, H. Mansilla, Improvement of the BiOI photocatalytic activity optimizing the solvothermal synthesis, *Solid State Sciences*, 63 (2017) 84-92.
- [49] D. Bhachu, S. Moniz, S. Sathasivam, D. Scanlon, A. Walsh, S. Bawaked, M. Mokhtar, A. Obaid, I. Parkin, J. Tang, C. Carmalt, Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity, *Chemical Science*, 7 (2016) 4832-4841.
- [50] J. Robertson, P. Robertson, L. Lawton, A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 175 (2005) 51-56.
- [51] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [52] Y. Ohama, D. Van Gemert, Introduction, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP2011, pp. 1-4.
- [53] J. Szlachetko, K. Michalow-Mauke, M. Nachttegaal, J. Sa, Determination of conduction and valence band electronic structure of anatase and rutile TiO₂, *Journal of Chemical Sciences*, 126 (2014) 511-515.
- [54] C. Randorn, J. Irvine, P. Robertson, Synthesis of visible-light-activated yellow amorphous TiO₂ photocatalyst, *International Journal of Photoenergy*, (2008).
- [55] D. Hurum, A. Agrios, K. Gray, T. Rajh, M. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4545-4549.
- [56] N. Hoffmann, Photochemical reactions as key steps in organic synthesis, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 1052-1103.
- [57] A. Khanna, V. Shetty, Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis, *Solar Energy*, 99 (2014) 67-76.
- [58] S. Adishkumar, S. Sivajothi, J. Banu, Coupled solar photo-fenton process with aerobic sequential batch reactor for treatment of pharmaceutical wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 48 (2012) 89-95.
- [59] B. Souza, F. Moreira, M. Dezotti, V. Vilar, R. Boaventura, Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater, *Catalysis Today*, 209 (2013) 201-208.
- [60] F. Dong, H. Wang, Z. Wu, One-Step "Green" Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 16717-16723.
- [61] J. Fu, Y. Tian, B. Chang, F. Xi, X. Dong, Soft-chemical synthesis of mesoporous nitrogen-modified titania with superior photocatalytic performance under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 155-161.
- [62] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 4908-4911.
- [63] M. Paulescu, E. Paulescu, P. Gravila, V. Badescu, Solar Radiation Measurements, Weather Modeling and Forecasting of PV Systems Operation, Springer London 2013, pp. 17-42.

- [64] K. Maeda, K. Domen, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 7851-7861.
- [65] K. Maeda, K. Domen, Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 612-623.
- [66] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 253-278.
- [67] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 24287-24293.
- [68] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catalysis Today*, 225 (2014) 111-135.
- [69] Y. Zhou, D. King, X. Liang, J. Li, A. Weimer, Optimal preparation of Pt/TiO₂ photocatalysts using atomic layer deposition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 101 (2010) 54-60.
- [70] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. Kamat, Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 2385-2393.
- [71] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system, *Nature Materials*, 5 (2006) 782-786.
- [72] V. Subramanian, E. Wolf, P. Kamat, Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4943-4950.
- [73] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Applied Catalysis B-Environmental*, 90 (2009) 595-602.
- [74] K. Nagaveni, M. Hegde, G. Madras, Structure and photocatalytic activity of Ti_{1-x}M_xO_{2+δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 20204-20212.
- [75] W. Choi, A. Termin, M. Hoffmann, The role of metal - ion dopants in quantum - sized TiO₂ - correlation between photoreactivity and charge - carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13669-13679.
- [76] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- [77] S. Khan, M. Al-Shahry, W. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [78] D. Mitoraj, H. Kisch, The Nature of Nitrogen-Modified Titanium Dioxide Photocatalysts Active in Visible Light, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (2008) 9975-9978.
- [79] J. Shi, J. Chen, H. Cui, M. Fu, H. Luo, B. Xu, Z. Ye, One template approach to synthesize C-doped titania hollow spheres with high visible-light photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 195 (2012) 226-232.
- [80] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4782-4783.

- [81] H. Hidaka, K. Nohara, K. Ooishi, J. Zhao, N. Serpone, E. Pelizzetti, Photodegradation of surfactants.15. Formation of SO_4^{2-} ions in the photooxidation of sulfur-containing surfactants, *Chemosphere*, 29 (1994) 2619-2624.
- [82] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Applied Catalysis B-Environmental*, 42 (2003) 403-409.
- [83] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 11414-11419.
- [84] C. Almquist, P. Biswas, The photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity, *Applied Catalysis A-General*, 214 (2001) 259-271.
- [85] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, L. Palmisano, Influence of the substituent on selective photocatalytic oxidation of aromatic compounds in aqueous TiO_2 suspensions, *Chemical Communications*, (2006) 1012-1014.
- [86] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E. Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 122 (2007) 118-127.
- [87] H. Kisch, On the Problem of Comparing Rates or Apparent Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 9588-9589.
- [88] A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli, Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbons by O_2 , *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3811-3836.
- [89] O. Mohamed, A. Gaber, A. Abdel-Wahab, Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 148 (2002) 205-210.
- [90] L. Cermenati, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Titanium dioxide photocatalysis of adamantane, *Tetrahedron*, 59 (2003) 6409-6414.
- [91] P. Boarini, V. Carassiti, A. Maldotti, R. Amadelli, Photocatalytic oxygenation of cyclohexane on titanium dioxide suspensions: Effect of the solvent and of oxygen, *Langmuir*, 14 (1998) 2080-2085.
- [92] M. Brusa, M. Grela, Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic air oxidation of neat cyclohexane on TiO_2 particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 1914-1918.
- [93] M. Qamar, B. Merzougui, D. Anjum, A. Hakeem, Z. Yamani, D. Bahnemann, Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide., *Catalysis Today*, 230 (2014) 158-165.
- [94] M. Zalas, Synthesis of N-doped template-free mesoporous titania for visible light photocatalytic applications, *Catalysis Today*, 230 (2014) 91-96.
- [95] S. Wang, L. Wang, W. Ma, D. Johnson, Y. Fang, M. Jia, Y. Huang, Moderate valence band of bismuth oxyhalides (BiOXs , X = Cl, Br, I) for the best photocatalytic degradation efficiency of MC-LR, *Chemical Engineering Journal*, 259 (2015) 410-416.
- [96] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine*, 22 (1970) 0903-0922.

- [97] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *physica status solidi (b)*, 1966, pp. 627-637.
- [98] H. Li, T. Hu, J. Liu, S. Song, N. Du, R. Zhang, W. Hou, Thickness-dependent photocatalytic activity of bismuth oxybromide nanosheets with highly exposed (010) facets, *Applied Catalysis B-Environmental*, 182 (2016) 431-438.
- [99] J. Nieto, J. Freer, D. Contreras, R. Candal, E. Sileo, H. Mansilla, Photocatalyzed degradation of flumequine by doped TiO₂ and simulated solar light, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 45-50.
- [100] R. Wandell, S. Bresch, K. Hsieh, I. Alabugin, B. Locke, Formation of Alcohols and Carbonyl Compounds from Hexane and Cyclohexane With Water in a Liquid Film Plasma Reactor, *Ieee Transactions on Plasma Science*, 42 (2014) 1195-1205.
- [101] M. Goto, Y. Kajita, H. Masuda, Catalytic oxidation of benzene by mononuclear copper(II) complexes with a bis(imidazolyl)methane ligand, *Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 50 (2011) 459-464.
- [102] I. Yamanaka, K. Otsuka, The partial oxidations of cyclohexane and benzene on the FeCl₃-embedded cathode during the O₂-H₂ fuel-cell reactions, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 1033-1038.
- [103] H. Hattori, Y. Ide, S. Ogo, K. Inumaru, M. Sadakane, T. Sano, Efficient and Selective Photocatalytic Cyclohexane Oxidation on a Layered Titanate Modified with Iron Oxide under Sunlight and CO₂ Atmosphere, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1910-1915.
- [104] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, J. Murcia, M. Hidalgo, J. Navio, Gas-phase Photocatalytic Partial Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone on Au/TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 16 (2013) 71-82.
- [105] W. Mu, J. Herrmann, P. Pichat, Room-Temperature Photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂, *Catalysis Letters*, 3 (1989) 73-84.
- [106] P. Du, J. Moulijn, G. Mul, Selective photo(catalytic)-oxidation of cyclohexane: Effect of wavelength and TiO₂ structure on product yields, *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 342-352.
- [107] M. Brusa, Y. Di Iorio, M. Churio, M. Grela, Photocatalytic air oxidation of cyclohexane in CH₂Cl₂-C₆H₁₂ mixtures over TiO₂ particles - An attempt to rationalize the positive effect of dichloromethane on the yields of valuable oxygenates, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 268 (2007) 29-35.
- [108] J. Carneiro, C. Yang, J. Moulijn, G. Mul, The effect of water on the performance of TiO₂ in photocatalytic selective alkane oxidation, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 129-133.
- [109] L. Ebersson, Inverted Spin Trapping - Reaction between the Radical Cation of alpha-Phenyl-N-tert-butyl nitron and Ionic and Neutral Nucleophiles, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, (1992) 1807-1813.
- [110] A. Han, J. Sun, X. Lin, C. Yuan, G. Chuah, S. Jaenicke, Influence of facets and heterojunctions in photoactive bismuth oxyiodide, *Rsc Advances*, 5 (2015) 88298-88305.
- [111] K. Vijayarangamuthu, E. Han, K. Jeon, Low Frequency Ultrasonication of Degussa P25 TiO₂ and Its Superior Photocatalytic Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 4399-4404.
- [112] C. Almquist, P. Biswas, A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 3421-3430.