



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

**EFFECTO EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE
LA INCLUSIÓN DE IONES METÁLICOS EN
MICROESFERAS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA
ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

ING. AMANDA RODRÍGUEZ ÁLVAREZ

DIRECTOR: DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO

CO-DIRECTOR: DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

AGUASCALIENTES, AGS., MARZO, 2023



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEDICATORIA

A mi madre, Ofelia Álvarez Ovalle, quien me ha apoyado en cada momento de mi vida, por las palabras de aliento, tiempo, consejos, amistad y educación que me brindo.

A mi padre, Salvador Rodríguez Díaz de León, por todo el apoyo que me ha brindado a lo largo de mi vida.

A mi hermano mayor Salvador Rodríguez Álvarez, gracias por todo el apoyo recibido, así como consejos a lo largo de la vida, por ayudarme siempre y crecer conmigo.

A mis sobrinos Matías de Jesús y Ricardo Emmanuel, por el tiempo que comparten el cual está lleno de su cariño, travesuras, llantos y risas, lo que me hace recordar que la vida es simple.

A Miguel Ángel, por todo el apoyo que me ha brindado desde que estamos juntos.

¡Gracias Dios!

“No importa lo lejos que vayas, siempre y cuando no te detengas.”

--Confucio

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo financiero del Proyecto CONACYT-317264 “Mantenimiento preventivo a equipo especializado del Laboratorio de Química Solar del Grupo de Investigación e Ingeniería en Energía Solar”.

Agradezco al Instituto para el Desarrollo de la Sociedad del Conocimiento para el Estado de Aguascalientes por el financiamiento recibido a través del Fondo de Innovación Tecnológica 2022 Proyecto 012-FEIT-2022.

Agradezco a CONACYT por otorgar la beca nacional para realizar estudios de maestría en el Programa PICYT en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. CVU: No de Beca 1084152.

Agradezco al Doctor Carlos Antonio Pineda Arellano, mi director de tesis, por compartir sus conocimientos y tiempo, por brindarme su asesoría y apoyo siempre que lo requerí, así como su amistad y consejos que me ha brindado a lo largo de mi trayectoria profesional.

Agradezco a la Doctora Susana Silva Martínez, mi Codirectora de tesis, por todo su apoyo, tiempo, dedicación y paciencia empleados como tutora de este trabajo de tesis, así como por sus conocimientos compartidos, consejos, recomendaciones y amistad brindada.

A los Doctores: Claudio Frausto Reyes y Antonia Sandoval González por formar parte de mi comité tutorial, así como por su dedicación y tiempo empleados para revisar y comentar este trabajo de tesis.

Al Doctor Sergio Velázquez Martínez, por su apoyo en la metodología de síntesis de dióxido de titanio, además de sus consejos y amistad.

Agradezco a M. C. M. Christian Albor Cortés por el apoyo en la caracterización por SEM y XRD y a M.I. Juan Margarito Sarabia Torres apoyo técnico durante la realización de esta tesis.

Agradezco a mis compañeras de laboratorio Luz Elena Luevano y María Fernanda May, quienes me apoyaron a lo largo de las pruebas de degradación fotocatalítica.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la fotocatalisis heterogénea de la degradación del colorante Negro de Eriocromo T utilizando TiO_2 puro y $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ ($\%=0,25, 0,5$ y $1,0$; $M=\text{Ag}, \text{Cu}$ o Fe) bajo luz artificial de xenón. La síntesis de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ se realizó por el método sol-gel/solvotermal. Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman, difracción de Rayos-X, Espectroscopía UV-Vis y área superficial BET. Todos los materiales sintetizados mostraron una morfología esférica, con un tamaño de partícula promedio de 4 a 8 μm y compuestos solo de fase cristalina anatasa, que no se vio modificada debido a la presencia de metales de transición. Los materiales $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ tienen una energía de banda prohibida más baja que el TiO_2 puro. En este sentido, el $\text{TiO}_2:0.5\text{Fe}$ mostró la energía de banda prohibida más baja (2.79 eV). Los materiales de TiO_2 sintetizados con 0.25 at% de metal de transición como dopante mostraron un área superficial más alta en comparación con las otras concentraciones de dopante. La inclusión de iones en la estructura de TiO_2 mejoró la eficiencia de la fotocatalisis, de esta manera, el material con dopante de Cu (0.25 at%) produjo el 90% de remoción de color, 61% de reducción de TOC y 87% de reducción de DQO después de 180 min de tiempo de exposición.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.4 OBJETIVOS.....	4
1.4.1 Objetivo general.....	4
1.4.2 Objetivos particulares.....	4
1.5 HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. PROCESOS DE REMEDIACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO.....	5
2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	7
2.3. PARÁMETROS OPERATIVOS QUE AFECTAN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUAS RESIDUALES.....	8
2.3.1. Intensidad de luz.....	8
2.3.2. Naturaleza y concentración del fotocatalizador	9
2.3.3. pH.....	10
2.3.4. Temperatura de reacción.....	10
2.3.5. Oxígeno disuelto	11
2.3.6. Naturaleza y concentración del contaminante	11
2.4. TiO ₂ EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	11
2.5. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DEL TiO ₂	13
2.5.1. TiO ₂ dopando con plata	13

2.5.2. TiO ₂ dopado con cobre	14
2.5.3. TiO ₂ dopado con hierro	16
2.6. SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOL-GEL	17
2.6. SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOLVOTERMAL.....	19
2.7. NEGRO DE ERIOCROMO T	20
CAPÍTULO 3 – METODOLOGÍA	22
3.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....	22
3.1.1 Cálculo de la cantidad de dopante.....	22
3.1.2 Síntesis sol-gel.....	24
3.1.3 Tratamiento solvotermal	26
3.1.4 Preparación de los materiales	27
3.2 CONSTRUCCIÓN DE FOTOÁNODOS DE PELÍCULA POROSA	28
3.2.1 Preparación de Emulsión.....	28
3.2.2 Deposito por Screen-Print	29
3.2.3 Preparación de fotoánodos	30
3.3 CARACTERIZACIÓN	31
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido lineal	31
3.3.2. Espectroscopía Raman.....	31
3.3.3. Difracción de Rayos-X	31
3.3.4. Reflectancia difusa UV-Vis.....	32
3.3.5. Área superficial BET.....	32
3.3.6. Caracterización electroquímica	33
3.4 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA	34
3.5 REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES.....	35
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS	37
4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO LINEAL.....	37
4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	40

4.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	41
4.4.	REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS.....	43
4.5.	ÁREA SUPERFICIAL BET	45
4.6.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	47
4.7.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA	48
4.8.	REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES	50
	CONCLUSIONES.....	54
	RECOMENDACIONES	55
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
	ANEXOS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Clasificación de los tipos de tratamientos de aguas residuales.....	6
Figura 2.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica.....	7
Figura 2.3 Las posiciones de borde de banda prohibida, banda de valencia y banda de conducción, de semiconductores a pH=0, vs NHE.....	10
Figura 2.4 Esquema del mecanismo de reacción de la fotocatalisis utilizando un catalizador de TiO ₂ dopado con plata.....	14
Figura 2.5 Esquema del mecanismo de reacción de la fotocatalisis utilizando un catalizador de TiO ₂ dopado con cobre [60].	16
Figura 2.7 Pasos del proceso Sol-Gel para sintetizar MONPs.....	19
Figura 2.9 Espectro del colorante EBT, la estructura molecular, la fórmula condensada y el peso molecular.	21
Figura 3.1 Esquema de metodología empleada en este trabajo.	22
Figura 3.2 Esquema de preparación de la solución precursora de los catalizadores de TiO ₂ :at%M por el método Sol-Gel.....	25
Figura 3.3 Fotografía de la solución Sol-Gel de TiO ₂ :0.25Cu. a) solución en envejecimiento de 2 horas, b) solución Sol-Gel de los catalizadores de TiO ₂ :at%M resultante	26
Figura 3.4 Esquema del sistema de autoclave que se utilizó para el tratamiento solvotermal. a) Componentes de la autoclave y b) autoclave realizando el tratamiento térmico.....	26
Figura 3.5 Material de TiO ₂ :at%M después del tratamiento solvotermal. a) TiO ₂ :1.0at%Ag y b) TiO ₂ :1.0at%Cu.....	27
Figura 3.6 Material de TiO ₂ puro durante el proceso de lavado.....	27
Figura 3.7 Rampas de temperatura que se utilizaron para los tratamientos térmicos de los catalizadores de TiO ₂ :at%M. a) Proceso de secado y b) Proceso de calcinado	28
Figura 3.8 Extracción de solventes, utilizando el rotavapor IKA®.....	29
Figura 3.9 Depósito de la película de porosa de TiO ₂ :at%M por el método de Screen-Print.....	30
Figura 3.10 Diagrama de la preparación de fotoánodos de TiO ₂ :at%M	30

Figura 3.11 Esquema de arreglo experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica de los materiales obtenidos.....	33
Figura 3.12 Esquema de la metodología que se siguió para la degradación de EBT	34
Figura 4.1 Resultados SEM de microesferas TiO_2 :at%M por técnica sol-gel/solvotermal. a) TiO_2 puro, b) TiO_2 :0.25at%Ag, c) TiO_2 :0.5at%Ag, d) TiO_2 :1.0at%Ag, e) TiO_2 :0.25at%Cu, f) TiO_2 :0.5at%Cu, g) TiO_2 :1.0at%Cu, h) TiO_2 :0.25at%Fe, i) TiO_2 :0.5at%Fe, j) TiO_2 :1.0at%Fe	40
Figura 4.2 Espectros Raman de microesferas de TiO_2 :at%M por técnica sol-gel/solvotermal...	41
Figura 4.3 Patrón XRD de las microesferas TiO_2 :at%M por técnica sol-gel/solvotermal	42
Figura 4.4 Tamaño de cristal de las microesferas TiO_2 :at%M por técnica sol-gel/solvotermal...	43
Figura 4.5 Espectros UV-VIS de las microesferas de TiO_2 :at%M por técnica sol-gel/solvothermal. a) TiO_2 :at%Ag, b) TiO_2 :at%Cu y c) TiO_2 :at%Fe.....	44
Figura 4.6 Los valores de la banda prohibida de los materiales de TiO_2 :at%M sintetizados por el método Sol-Gel/Solvotermal	45
Figura 4.7 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . a) TiO_2 , b) TiO_2 :0.25at%Ag, c) TiO_2 :0.5at%Ag, d) TiO_2 :1.0at%Ag, e) TiO_2 :0.25at%Cu, f) TiO_2 :0.5at%Cu, g) TiO_2 :1.0at%Cu, h) TiO_2 :0.25at%Fe, i) TiO_2 :0.5at%Fe and j) TiO_2 :1.0at%Fe	46
Figura 4.8 Resultados de los de la caracterización de BET de los materiales de TiO_2 :at%M. A) Área superficial, b) Volumen de poro y c) Tamaño de poro.....	47
Figura 4.9 Fotocorriente generada durante el experimento de cronoamperometría. A) TiO_2 :at%Ag, b) TiO_2 :at%Cu y c) TiO_2 :at%Fe. (0 at% (negro), 0.25 at% (rojo), 0.5 at% (azul) y 1.0 at% (rosa)	48
Figura 4.10 Eficiencia de eliminación de color mediante la medición de la absorbancia del muestreo. a) TiO_2 :at%Ag, b) TiO_2 :at%Cu y c) TiO_2 :at%Fe (Fotólisis (purpura), TiO_2 puro (negro), 0.25at% (azul), 0.5 at% (verde) y 1.0at% (rojo))	50
Figura 4.11. Eliminación de color. a) fotocatalisis primer ciclo, b) fotocatalisis segundo ciclo y c) fotocatalisis tercer ciclo. (TiO_2 puro (negro), TiO_2 :0.25at%Cu (verde) y TiO_2 :0.5at%Fe (rojo))	52
Figura 4.12. Espectros de absorbancia del colorante EBT durante el proceso de fotocatalisis utilizando microesferas de TiO_2 . a) Primer ciclo, b) segundo ciclo y c) tercer ciclo. . ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 4.13 Eliminación de TOC de las pruebas de degradación fotocatalítica	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Resumen de cálculos para determinar la cantidad necesaria de $X(\text{NO}_3)_y$ para la impurificación.....	24
Tabla 3.2 Reactivos para la síntesis de los materiales $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por Sol-Gel/Solvotermal	24
Tabla 4.1 Resumen de resultados de la degradación de EBT a pH 7, utilizando $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$	50

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

Como es bien conocido el agua es de vital importancia en nuestras vidas, pero en la actualidad y con el desarrollo de las civilizaciones se ha hecho un incremento en su uso indiscriminado, así mismo ha aumentado el índice de contaminación de todos nuestros mantos acuíferos lo cual pone en riesgo su disponibilidad y abastecimiento a la población. Actualmente, existen diferentes métodos para desinfección, descontaminación y desalinización del agua, con soluciones que pueden moderar estos problemas, pero son procesos que tienen un impacto ambiental grande, debido a que son generalmente químicos y energéticamente intensivos, por lo que se requiere de fuertes inversiones y expertos en ingeniería [1].

Uno de los métodos actuales para la descontaminación de agua, son las plantas de tratamiento, las cuales están compuestas generalmente por un sistema primario y uno secundario para tratar aguas residuales municipales, sin embargo, en procesos industriales como lo son los de las industrias farmacéuticas o textilerías, no es suficiente debido a que producen residuos que no son fáciles de degradar. Durante los últimos años se ha implementado una técnica, la cual ha tenido mayor éxito para eliminar estos compuestos, son los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales permiten tratar de manera eficiente los contaminantes no biodegradables [2].

1.1 ANTECEDENTES

La contaminación ambiental es un problema que ha surgido especialmente por los objetivos planteados para satisfacer las necesidades actuales de los seres humanos, según lo reportan las Naciones Unidas. La contaminación del agua está aumentando sin importar el lugar del mundo, por lo que diferentes estudios muestran que una cantidad significativa de contaminantes orgánicos se están detectando en nuestras aguas, a causa de diferentes fuentes de aguas residuales municipales, agrícolas e industriales [3]. Los contaminantes que actualmente se han descubierto en las aguas se les denomina comúnmente como contaminantes emergentes y están relacionados con efectos adversos para la salud e impactos ambientales, incluso en concentraciones muy bajas. Para minimizar los impactos causados por los contaminantes emergentes en el agua, se

necesita el desarrollo e implementación de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales, debido a que los procesos de tratamiento convencionales como la precipitación-coagulación, la extracción con aire y el tratamiento biológico han demostrado ser relativamente ineficaces para eliminar contaminantes emergentes de las aguas contaminadas en comparación con los resultados que han mostrado el estudio de los procesos avanzados de oxidación [4–6].

Dentro de los procesos avanzados de oxidación se encuentra la fotocátalisis heterogénea, la cual es una técnica prometedora para la degradación de los productos químicos que se encuentran en nuestras aguas. Este mecanismo implica la aceleración de una fotorreacción en presencia de un fotocatalizador semiconductor sólido (los materiales más utilizados son; TiO_2 , ZnO , ZnS , etc.). El proceso de fotocátalisis comienza con un paso de iniciación o excitación del fotocatalizador por medio de una fuente de irradiación (es decir, lámpara UV, luz solar) que mejora la producción de varias especies radicales altamente reactivas que producen reacciones redox que contribuyen a la degradación de los contaminantes orgánicos. Uno de los primeros investigadores que se centró en la degradación de contaminantes del agua fue Carey en 1976, donde informó en su estudio sobre la fotodecloración de policlorobifenilos, que la fotocátalisis heterogénea es un nuevo método potencial para el tratamiento de contaminantes orgánicos en el agua. Desde entonces, las investigaciones del proceso fotocatalítico para la purificación de agua han evolucionado significativamente [2, 7, 8].

El dióxido de titanio (TiO_2) como material fotocatalítico en su estructura anatasa y broquita de forma pura cuenta con algunas desventajas que son su rápida recombinación, es por ello que durante la última década han incrementado las investigaciones sobre las posibles soluciones que se le pueden dar al dióxido de titanio, para que su función como catalizador mejore. En el año 2008, los investigadores Vera, et al [9]. realizaron un trabajo en el cual presenta resultados sobre la fijación de TiO_2 por el método de sol-gel sobre placas de vidrio, en el cual analiza la capacidad fotocatalítica de la incorporación de partículas de TiO_2 comercial.

En el año 2016 a 2018 en el Centro de Investigaciones en Óptica, bajo la tutela del Dr. Carlos Pineda se trabajó la síntesis de fotocatalizadores de TiO_2 dopados con lantánidos por el método sol-gel. De igual manera realizó una colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Susana Silva, quienes, en el año 2018, con el Dr. Sergio Velázquez, publicaron el artículo “Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of microsized TiO_2 and iron-doped TiO_2 , its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation”, donde obtuvieron mejores resultados al acoplar en la síntesis sol-gel al método solvotermal [10].

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material ampliamente utilizando, en diferentes áreas como lo son la medicina, la industria cosmética, pinturas, papel y la innovación tecnológica; dentro de este se encuentran los procesos fotocatalíticos para la purificación del agua. Se utiliza principalmente por sus propiedades estructurales, conductoras y fotocatalíticas, además de su fácil síntesis y ser económico, pero actualmente cuenta con dos grandes desventajas para los procesos avanzados de oxidación, 1) su rango de absorción espectral está en la región UV y 2) su alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco. Es por ello que se ha estudiado el dopaje del TiO_2 con diferentes materiales, para mejorar sus propiedades fotocatalíticas y obtener una mejor eficiencia en los procesos de degradación fotocatalítica.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El incremento poblacional y el aumento en la demanda del recurso hídrico han hecho que las investigaciones se centren en el tratamiento de aguas residuales, volviendo a los procesos avanzados de oxidación como una de las alternativas más prometedoras para la eliminación de contaminantes persistentes. Es por ello que diversos investigadores se han centrado en encontrar un material semiconductor con las propiedades adecuadas para que actúe como fotocatalizador en las reacciones de fotocatalisis heterogénea. El TiO_2 se ha convertido en uno de los semiconductores más prometedores debido a que es un material que se considera económico, no es tóxico y se puede modificar fácilmente por diversos métodos de síntesis. Actualmente sus desventajas para ser utilizado como

fotocatalizador, como su bajo rango de absorción solar y su rápida recombinación de pares electrón-hueco, se han intentado mejorar con la modificación del TiO_2 con diversos materiales, como lo son los metales, que han demostrado disminuir su banda de energía prohibida. Por ello, en la presente propuesta se plantea investigar la eficiencia fotocatalítica de microesferas de TiO_2 modificado con metales de transición.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para sintetizar microesferas de dióxido de titanio dopado con metales de transición (Ag, Cu y Fe), y probar su eficiencia en la degradación de un contaminante modelo en presencia de energía luminosa.

1.4.2 Objetivos particulares

- Desarrollar una metodología de síntesis confiable para obtener microesferas de TiO_2 (fase anatasa) dopado con metales de transición.
- Conocer las diferentes propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, y foto-electroquímicas tanto de microesferas de TiO_2 puro, como de TiO_2 impurificado, sintetizado por los mismos métodos.
- Determinar el desempeño fotocatalítico, de los materiales de TiO_2 sintetizados, en la degradación de algún contaminante modelo.

1.5 HIPÓTESIS

El implementar el dopado de dióxido de titanio con metales de transición prevé que se mejorará su rango de absorción solar y su actividad fotocatalítica, además de que al desarrollar la síntesis se plantea obtener una estructura esférica la cual tiene una mayor área de contacto.

CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO

En este capítulo se desarrollará un contexto general y una definición del proceso fotocatalítico heterogéneo, incluidos los constituyentes, las propiedades del catalizador, los mecanismos y la cinética de degradación, sobre la base de los fundamentos de los mecanismos de reducción y oxidación, que pertenecen a la categoría de PAO para el tratamiento de aguas. De igual manera se describen las propiedades que toma el TiO_2 cuando se modifica con plata, cobre o hierro.

2.1. PROCESOS DE REMEDIACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO

Se debe de reconocer la importancia que tiene el agua para el desarrollo de las actividades cotidianas de la vida, ya que no solo se utiliza para beber. El agua se utiliza para la limpieza, el procesamiento de alimentos, las operaciones industriales y el trabajo agrícola, etc. No hay sustituto del agua presente en la tierra. Aunque el agua está disponible en abundancia en los océanos, dicha agua no es útil para el uso diario ya que solo el 2.5% del agua total presente en la corteza terrestre es útil para la humanidad y el otro 97.5% se encuentra en los océanos, el suelo, los icebergs o flotando en la atmósfera en forma de vapor o aerosol. Es por ello que el agua disponible se debe utilizar sabiamente y protegerse contra la contaminación [11].

Con el aumento de la población, las industrias y los cambios climáticos, la situación planteada es un gran desafío para el agua utilizable, debido a que ha aumentado la contaminación en los ríos y otros cuerpos de agua por a la descarga de efluentes de varias industrias [12]. Pero existe esperanza porque el agua que está contaminada se puede remediar hasta cierto punto para su reutilización. Se pueden eliminar diferentes tipos de contaminantes del agua utilizando enfoques tradicionales y modernos, según los requisitos. En la Figura 2.1 se muestra la clasificación de los tratamientos que existen para la remediación de aguas residuales. El tratamiento primario implica la eliminación de sólidos en suspensión, que normalmente son como residuos de aceite, grasa y/o materiales arenosos. El tratamiento secundario se realiza mediante microorganismos en condiciones

aerobias o anaerobias y es utilizado para la reducción de DBO, fenol y aceite remanente en el agua y control del color. El tratamiento terciario se utiliza para eliminar los contaminantes persistentes en las aguas residuales, como lo son algunas pinturas industriales, medicamentos y productos agroquímicos, etc. [13].

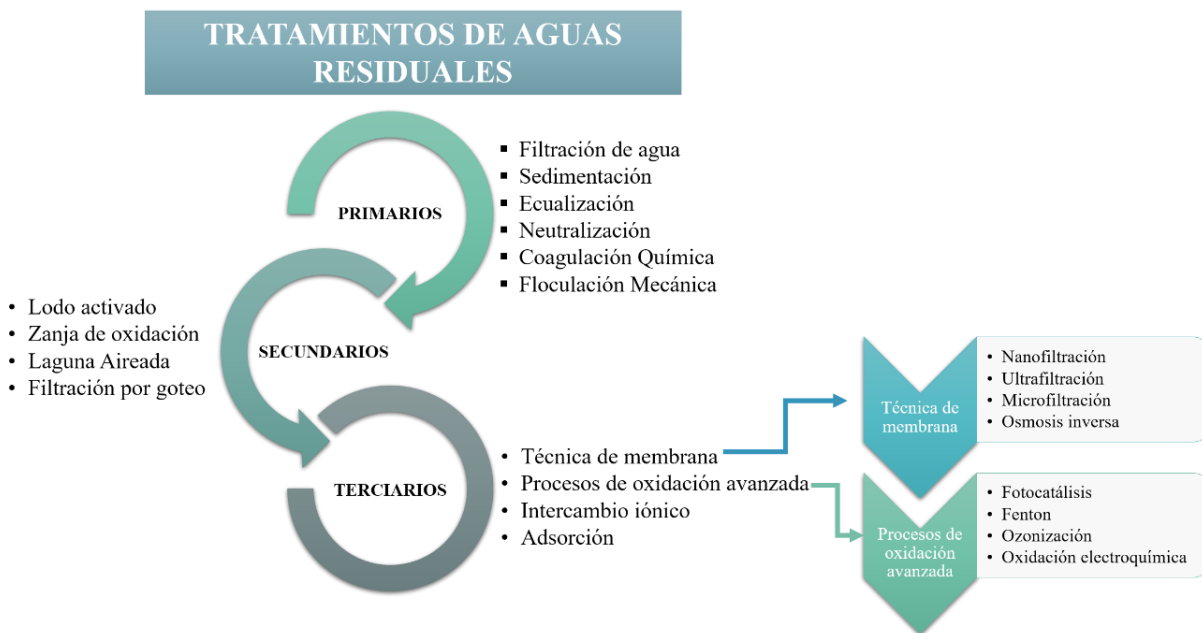


Figura 2.1 Clasificación de los tipos de tratamientos de aguas residuales

Los PAO han sido reportado como los procedimientos más eficientes para destruir compuestos recalcitrantes en aguas residuales. Los PAO son una técnica investigada para la degradación de contaminantes por radiación de luz visible, debido a que cuentan con una naturaleza ecológica, degradación completa, bajo costo, aumento de la reutilización del agua y disminución de la carga contaminante [14, 15].

Los PAO que han sido ampliamente investigados son: procesos de ozonización, fotocatálisis, foto-Fenton, fotoelectrón-Fenton, etc. La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se ha investigado, porque es amigable con el medio ambiente y ha logrado brindar esperanza para la remediación ambiental. Las ventajas de la fotocatálisis heterogénea son que actualmente se están desarrollando materiales que hacen posible que la reacción ocurra bajo la luz solar y que la velocidad de reacción es rápida [16–18].

2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los tratamientos terciarios para la remediación de aguas residuales, este proceso fue descubierta por primera vez por Fujishima y Honda en 1972, durante la división de H_2O en una celda fotoelectroquímica que se comprende de un electrodo de TiO_2 monocristalino [16].

La fotocatalisis heterogénea se ha considerado de gran uso, debido a que las reacciones que se necesitan para desarrollar el proceso tienen muchas ventajas en comparación con las tecnologías de tratamiento convencionales. Las ventajas son como que las reacciones se pueden desarrollar con el uso de luz solar, que es un recurso sostenible, tiene una velocidad de reacción rápida y un bajo consumo de energía, sus condiciones de reacción son más suaves que las de la catálisis térmica tradicional [17–19]. La Figura 2.2 muestra el principio básico de una reacción fotocatalítica.

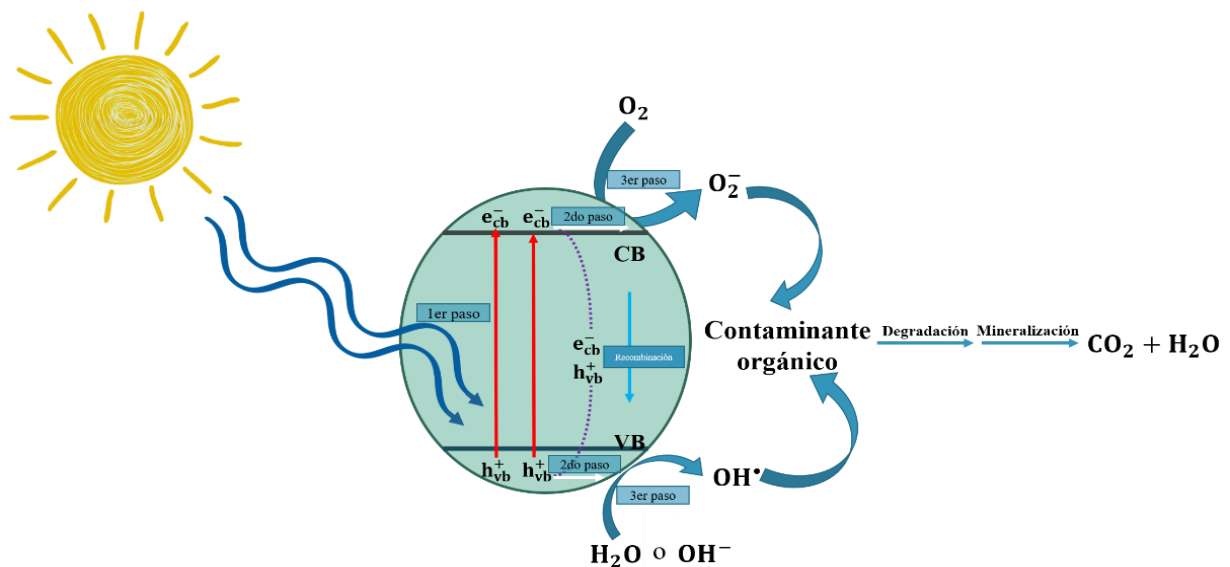


Figura 2.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica

La fotocatalisis heterogénea se desarrolla en la presencia de un semiconductor, el cual está compuesto por una estructura de banda de energía que tiene una banda de valencia de baja energía (VB) y una banda de conducción de alta energía (CB), y el espacio existente entre una banda de conducción y una banda de valencia se

denomina banda prohibida [20]. El mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea utilizando materiales semiconductores como catalizador (Figura 2.2) se compone de tres pasos principales. El primer paso consiste en que se generan pares e^-/h^+ en la superficie del semiconductor, cuando se ilumina con una longitud de onda o energía requerida; en el segundo paso las cargas fotogeneradas (los pares e^-/h^+) migran a la superficie del semiconductor; y el tercer y último paso, los pares e^- y h^+ inducen reacciones redox en la superficie que facilitan la destrucción de contaminantes orgánicos [21, 22].

Existen diversos materiales que se han estudiado para ser utilizados como catalizadores, los cuales son Óxido de Zinc (ZnO), Óxidos de hierro (FeO_x), Trióxido de wolframio (WO_3), y el dióxido de titanio (TiO_2), etc. El TiO_2 actualmente se encuentra como uno de los materiales más estudiados. Pero el TiO_2 sufre una rápida recombinación del par e^-/h^+ y una gran brecha de banda prohibida ($E_g = 3.2$ eV), que solo puede excitarse bajo la irradiación de luz ultravioleta. Es por ello que aún se busca la mejora de este material para implementarse en la fotocatalisis heterogénea a gran escala [23].

2.3. PARÁMETROS OPERATIVOS QUE AFECTAN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUAS RESIDUALES

2.3.1. Intensidad de luz

La reacción de degradación fotocatalítica depende en gran medida de la absorción de radiación del fotocatalizador [24]. Estudios anteriores demuestran que existe un aumento en la tasa de degradación, cuando se presenta un incremento en la intensidad de la luz durante la degradación fotocatalítica. Y se conoce que la naturaleza o forma de la luz no afecta la vía de reacción. Es decir que el mecanismo de sensibilización de banda prohibida no importa en la degradación fotocatalítica [24, 25]. La mayoría de los semiconductores que son investigados para los procesos de degradación fotocatalítica logran una fotosensibilidad efectiva con la radiación ultravioleta (UV), que desafortunadamente, solo el 5% de la luz solar natural total irradiada es UV [26]. Es por ello que, a partir de esta limitación, se

iniciaron las investigaciones sobre la aplicación de TiO_2 a la descontaminación y la mejorar de la cantidad total de luz absorbida.

2.3.2. *Naturaleza y concentración del fotocatalizador*

Se ha demostrado que la naturaleza del material semiconductor que se utiliza como catalizador tiene una correlación directa entre el contaminante orgánico y la cobertura superficial del fotocatalizador. Kogo, et al. [27], informó que el número de fotones que golpean el fotocatalizador en realidad controla la velocidad de la reacción. Lo cual se informa como una indicación de que la reacción tiene lugar solo en la fase adsorbida de la partícula semiconductor. Un parámetro muy importante que influye en el rendimiento del fotocatalizador en la oxidación fotocatalítica es la morfología de la superficie, es decir, el tamaño de las partículas y el tamaño del aglomerado [24, 28].

Así como la naturaleza del catalizador influye en los procesos de degradación, se conoce que la velocidad de la reacción fotocatalítica se ve influenciada por la concentración del fotocatalizador. Se sabe que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas muestran un aumento proporcional en la fotodegradación con la carga del catalizador. Generalmente, en cualquier aplicación fotocatalítica dada, se debe determinar la concentración óptima de catalizador para evitar el exceso de catalizador y asegurar la absorción total de fotones eficientes. Esto se debe a que se observa una dispersión de la luz desfavorable y una reducción de la penetración de la luz en la solución con una carga excesiva de fotocatalizador [29, 30].

A pesar de las constantes y vigorosas actividades de investigación durante dos décadas en busca de un fotocatalizador ideal, la titania en su fase anatasa se ha mantenido como un punto de referencia contra el cual se medirá cualquier material candidato emergente. Se informa que la forma anatasa de titania brinda la mejor combinación de fotoactividad y fotoestabilidad. El diagrama esquemático de las posiciones de la banda para varios semiconductores se muestra en la Figura 2.3 [24, 25, 28, 31].

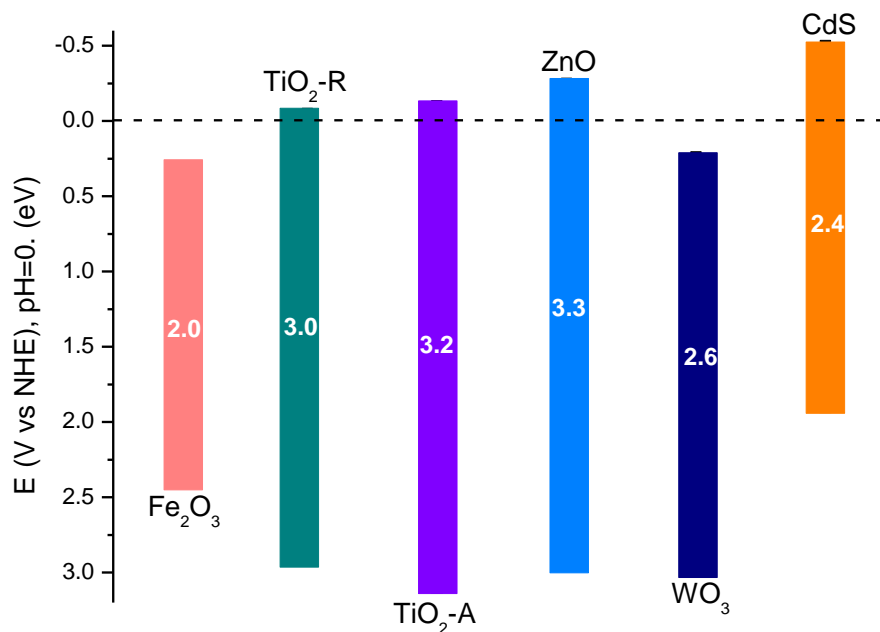


Figura 2.3 Las posiciones de borde de banda prohibida, banda de valencia y banda de conducción, de semiconductores a pH=0, vs NHE

2.3.3. pH

Se ha estudiado el efecto que tiene el pH en los procesos de degradación fotocatalítica, y se ha demostrado que tiene una influencia pronunciada en la degradación de los contaminantes orgánicos. La degradación de los contaminantes orgánicos se desarrolla de mejor manera en pH ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$), debido a que se sigue la regla de que el pH ácido contribuye a una mayor degradación de los contaminantes orgánicos que el pH alcalino. Cuando se utiliza TiO₂ como catalizador en condiciones ácidas, se ha comprobado que la superficie del material está cargada positivamente. Como resultado, la condición es beneficiosa para que el TiO₂ absorba compuestos orgánicos cargados negativamente, por lo que se espera que ocurra una alta actividad fotocatalítica [32].

2.3.4. Temperatura de reacción

La temperatura es uno de los parámetros de la degradación fotocatalítica que más se ha estudiado desde su descubrimiento, en la década de los 70's. Varios investigadores establecieron evidencia experimental de la dependencia de la actividad fotocatalítica de la temperatura, donde la conclusión que se ha llegado es

que el incremento en la temperatura es un factor negativo. Debido a que el aumento de la temperatura mejora la recombinación de los portadores de carga y el proceso de desorción de las especies reactivas adsorbidas, lo que da como resultado una disminución de la actividad fotocatalítica, esto está de acuerdo con la ecuación de Arrhenius [26, 33].

2.3.5. *Oxígeno disuelto*

Dentro de la fotocatalisis heterogénea la concentración del oxígeno disuelto (DO por sus siglas en inglés) es un parámetro importante, debido a que DO se considera como un eliminador de electrones altamente eficiente, ya que logra formar radicales superóxido $O_2^{\cdot-}$, lo que reduce la recombinación de carga y promueve reacciones con cationes de radicales orgánicos [34]. Los radicales superóxidos $O_2^{\cdot-}$ y junto con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que se producen por la reacción del DO y los electrones, pueden conducir a la formación adicional de OH^{\cdot} . La ausencia de DO puede alterar la vía de degradación fotocatalítica de ciertos compuestos orgánicos de manera negativa [33, 34].

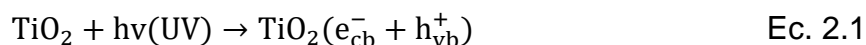
2.3.6. *Naturaleza y concentración del contaminante*

La naturaleza y concentración del contaminante es un factor que participa para determinar la eficiencia fotocatalítica de los óxidos metálicos utilizados como catalizadores, debido a que diversos estudios han reportado que la tasa de degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos (fosfamidón, triclopir y daminozide) aumenta con respecto al incremento de la concentración inicial, pero existe un tope en la concentración inicial, debido a que si se excede la concentración (> 300 ppm para estos contaminantes) la reacción se ralentiza [35].

2.4. **TiO₂ EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material que se ha distinguido con un gran potencial para la fotocatalisis heterogénea [2]. Se selecciona para fotocatalisis heterogénea debido a que tiene una estructura especial, buena estabilidad química y buen rendimiento óptico [36–38]. Pero el TiO_2 en la fotocatalisis tiene dos desventajas principales, que son: 1) la longitud de onda de excitación es inferior a 380 nm, lo

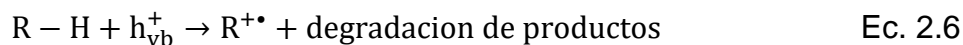
que conduce a una tasa de absorción de solo el 5 % de la luz solar, y 2) tiene una tasa de recombinación rápida del par electrón (e^-)/hueco (h^+), lo cual minimiza su actividad fotocatalítica, es por ello que se han realizado diversas investigaciones sobre los materiales que pueden mejorar las propiedades del TiO_2 . El mecanismo de reacción de la fotocatalisis con TiO_2 se describe mediante la siguiente ecuación (2.1) [26, 39–41].



La oxidación de compuestos se produce en los huecos, como la degradación de compuestos orgánicos, que forman radicales hidroxilos, que también pueden reaccionar con agua (2.2) o iones hidroxilo (2.3). Pero la recombinación del par e^-_{cb}/h^+_{vb} (2.4) y la reducción de radicales OH^\bullet (2.5) producen grandes ineficiencias en el proceso fotocatalítico [26, 40].



La oxidación de contaminantes orgánicos, se puede desarrollar de tres formas, que son: I) por reacción directa con huecos (2.6), II) indirectamente a través de radicales hidroxilo (2.7) o III) radicales libres orgánicos (2.8) [40, 42, 43].



Las investigaciones más recientes se han centrado en investigar los efectos del dopaje de TiO_2 con diversos materiales, como: iones metálicos, metales de

transición, átomos no metálicos y materiales orgánicos [44]. Se ha demostrado que la incorporación de iones metálicos (como lo es el hierro, manganeso, zinc, cobre, indio, cerio, etc.) en la red cristalina de TiO_2 mejora considerablemente la fotorreactividad al cambiar la banda prohibida de los catalizadores a la región visible [45]. Diversos trabajos centran su atención en investigar el efecto del dopaje de TiO_2 con metales nobles y han encontrado que estos tienen un rendimiento fotocatalítico y una actividad antibacteriana excepcionales debido a su mejor absorción óptica en el rango visible [46, 47]. Debido al dopaje con metales nobles, se produce un estrechamiento de la banda prohibida del TiO_2 , lo que aumenta su actividad fotocatalítica durante la irradiación con luz visible [48, 49].

2.5. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2

La modificación del TiO_2 con metales de transición se ha desarrollado desde que Tauster et al [50]. Quien lo realizó por primera vez. Con los diversos estudios que se han desarrollado se ha comprobado que la incorporación de metales nobles en la superficie del TiO_2 mejora su actividad fotocatalítica al actuar como una trampa de electrones debido a la formación de una barrera de Schottky entre las uniones del TiO_2 y el metal, lo que promueve la transferencia de carga interfacial y retrasa la recombinación de los pares electrón-hueco.

2.5.1. TiO_2 dopando con plata

En la actualidad la modificación de TiO_2 con plata se ha vuelto de gran interés, debido a que se ha demostrado que esta modificación logra retardar la recombinación de pares electrón-hueco y cambiar el rango de absorción de luz del fotocatalizador de TiO_2 hacia la luz visible [51, 52]. La modificación del TiO_2 con partículas de plata tiene dos características principales, las cuales son:

1. Las partículas de plata actúan como una trampa de electrones, donde se capturan los electrones transferidos desde la banda de conducción del semiconductor TiO_2 y transfieren estos electrones al oxígeno, que a su vez los convierte en radicales superóxidos. Los agujeros fotogenerados en la banda de valencia que quedan en el TiO_2 reaccionan con las moléculas de

agua y ayudan en la formación de radicales hidroxilos. Estos radicales libres se utilizan eficazmente para la oxidación fotocatalítica de contaminantes y la inhibición de bacterias [51, 53]. En la Figura 2.4, se muestra el esquema de la actividad fotocatalítica esperada por los materiales de TiO_2 dopados con plata.

2. Las partículas de plata crean un efecto de resonancia de plasmones superficiales (SPR) que extiende la absorción de luz a la región de luz visible y mejora la eficiencia fotocatalítica de TiO_2 simultáneamente. Pero se conoce que la plata cuenta con propiedades antibacterianas, las cuales pueden aprovecharse aun sin el uso de la activación de la luz, las nanopartículas de plata mejoran sinérgicamente las actividades antipatogénicas del TiO_2 y amplían su implementación en el campo biomédico [51, 54].

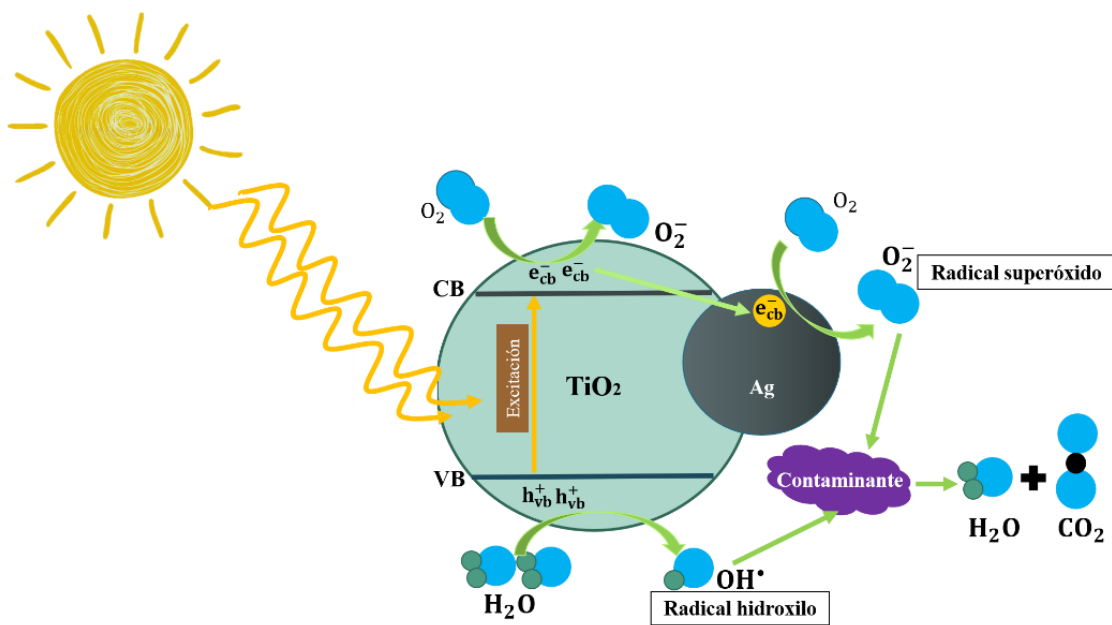


Figura 2.4 Esquema del mecanismo de reacción de la fotocatalisis utilizando un catalizador de TiO_2 dopado con plata

2.5.2. TiO_2 dopado con cobre

El TiO_2 modificado con cobre ha demostrado ser un material con propiedades fotocatalíticas muy prometedoras, debido a que ha mejorado su rango de absorción solar, porque las partículas de Cu pueden hacer que el TiO_2 se active en el rango

de la luz visible, a causa de la resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR) del Cu, por lo que se los denomina “fotocatalizadores plasmónicos” [55]. Las partículas de cobre como modificadores del TiO₂ pueden inhibir la recombinación de huecos de electrones bajo la irradiación UV, actuando como un sumidero de electrones, porque el nivel de energía de Fermi del Cu metálico se encuentra por debajo de la banda de conducción del TiO₂ y, por lo tanto, de los electrones fotogenerados en el TiO₂ se puede transferir fácilmente a Cu. El cobre puede existir en una amplia gama de estados de oxidación accesibles: Cu⁰, Cu^I, Cu^{II} y Cu^{III}. Pero en la modificación de partículas de TiO₂ las especies activas de cobre son los óxidos de cobre (Cu₂O, CuO) y cobre metálico. El Cu también puede coexistir en ambas formas (el óxido y el cerovalente) y este es el caso más probable cuando el TiO₂ se modifica con cobre metálico en condiciones anaeróbicas, y el fotocatalizador así obtenido se mantiene posteriormente en condiciones aeróbicas (oxidación superficial de yacimientos de cobre metálico) [55–58].

La presencia de iones cúpricos en la superficie de TiO₂ es señalada por algunos autores como el origen de la fotoactividad de este material bajo luz visible. Tal actividad se atribuye a la transferencia de carga desde la banda de valencia del óxido a los estados superficiales de Cu²⁺, que a su vez generan especies de Cu⁺ capaces de transferir un electrón a las especies adsorbidas hasta cierto punto. Pero en el caso de la aplicación del TiO₂ modificado con cobre para la evolución de H₂, los sitios de superficie y el mecanismo involucrado aún están en debate y se pueden encontrar modelos contradictorios en la literatura. La sola presencia de iones Cu²⁺ aislados, de hecho, no es suficiente para explicar la alta actividad de los materiales modificados con Cu^{II}, ya que el potencial de reducción del par redox Cu²⁺/Cu⁺ es positivo (0.16 V) [57, 58]. Se puede afirmar que la naturaleza de las especies de Cu en la fotocatálisis de TiO₂ aún no se comprende claramente. Sin embargo, en la experimentación reportada por Shu-Xin et al. al preparar partículas de TiO₂ modificado con cobre por el método de síntesis sol-gel. Sugirieron la coexistencia de iones metálicos de cobre (Cu²⁺ y Cu⁺) en la superficie del TiO₂. Los autores propusieron que Cu²⁺ podría atrapar el electrón excitado en banda de conducción del TiO₂, inhibiendo la recombinación del par electrón-hueco, mientras que

Cu^+ podría transferir electrones del oxígeno adsorbido en la superficie del fotocatalizador acelerando la transferencia de electrones interfacial [59]. El mecanismo de reacción de fotocatalisis que ocurre en el TiO_2 cuando se dopa con Cu se describe en la Figura 2.5 [60].

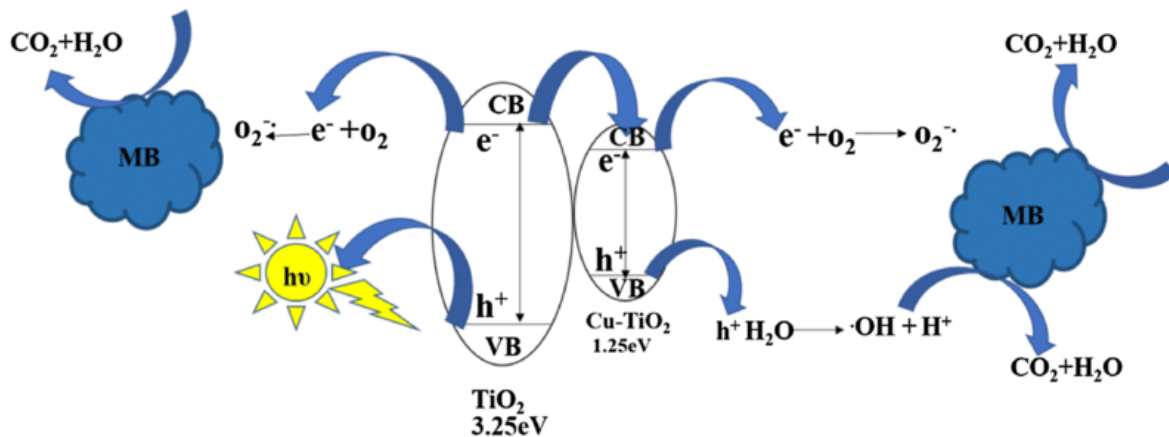


Figura 2.5 Esquema del mecanismo de reacción de la fotocatalisis utilizando un catalizador de TiO_2 dopado con cobre [60].

2.5.3. TiO_2 dopado con hierro

El dopado de TiO_2 modificado con iones de hierro (Fe) se ha descrito como una opción viable para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, debido a que pueden cambiar la estructura del nivel de energía correspondiente de TiO_2 , porque el Fe es más activo y los electrones se excitan más fácilmente, lo que da como resultado un rango más amplio de absorción del sistema de TiO_2 [61]. Como se muestra en la Figura 2.6, los iones de hierro pueden capturar los electrones generados por la excitación de TiO_2 , y los electrones dentro de TiO_2 no son fáciles de volver a su estado original. Después del dopaje del TiO_2 con hierro, los iones de hierro pueden actuar como un centro de captura de portadores, donde los iones de hierro tienen más probabilidades de adquirir electrones que los iones de titanio. El dopaje de TiO_2 puede detener la recombinación de pares de electrones y huecos, lo que permite que el TiO_2 genere más electrones y huecos. Por lo tanto, se mejora la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 . Además, el dopado con iones metálicos del grupo de metales de transición ha demostrado que pueden cambiar la morfología cristalina y la

estructura del nivel de energía del TiO₂ de tamaño nanométrico para formar niveles de energía de impurezas[10, 20, 62].

2.6. SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOL-GEL

Las nanopartículas de óxidos metálicos (MONPs) tienen diversas propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas únicas, que son de interés para su aplicación en diversos procesos de remediación ambiental. Se ha demostrado que diversas propiedades como lo son el área superficial, la morfología, el tamaño, la estabilidad, la cristalinidad, etc. Se pueden modificar de acuerdo a las necesidades para la aplicación, estas modificaciones se realizan durante la metodología de síntesis [63]. Es por ello que la síntesis por el método Sol-Gel se ha establecido como una de las más importantes para sintetizar MONPs de alta calidad, así como compuestos de óxido mixto, debido a que este método tiene un excelente control sobre la textura y las propiedades superficiales de los materiales [63, 64]. La técnica sol-gel es uno de los métodos más fáciles y eficientes para sintetizar diferentes nanopartículas de TiO₂. La metodología de síntesis Sol-Gel consta de cinco pasos, Figura 2.7, que son la hidrólisis, policondensación, envejecimiento, secado y tratamiento térmico, los cuales se describen a continuación [63, 65–68].

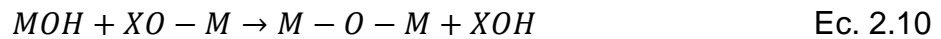
Paso 1. Primero ocurre la hidrólisis de los precursores con los solventes, para la síntesis de MONP, se necesita oxígeno para la formación de óxidos metálicos que se suministran con agua o solventes orgánicos (alcoholes). Al utilizarse agua como medio de reacción, se conoce como método sol-gel acuoso; y el uso de solventes orgánicos como medio de reacción para el proceso sol-gel se denomina ruta sol-gel no acuosa. Además del agua y el alcohol, un ácido o una base también ayudan en la hidrólisis de los precursores. A continuación, se muestra la reacción química general para el proceso de hidrólisis:



Donde M = metal, R = grupo alquilo y OR grupo funcional de cadena de carbón.

La cantidad de agua influye fuertemente en la formación de gel; un mayor contenido de agua facilita la formación de una mayor proporción de oxígenos puente y no puente, lo que produce una estructura más polimerizada y más ramificada durante la condensación [69].

Paso 2. La policondensación consiste en la condensación de moléculas adyacentes, donde se eliminan el agua/alcohol y se forman enlaces de óxido de metal, y las redes poliméricas crecen a dimensiones coloidales en estado líquido. La condensación se produce a través de dos procesos de olación y oxolación. La reacción química general para el proceso de condensación se da a continuación:



Donde M=metal, X=H o grupo alquilo

Paso 3. Es el proceso de envejecimiento, donde se producen cambios continuos en la estructura y propiedades del gel. Durante el proceso de envejecimiento, la policondensación continúa dentro de la solución localizada junto con la reprecipitación de la red de gel, lo que finalmente reduce la porosidad y aumenta el grosor entre las partículas coloidales.

Paso 4. Dentro de este paso ocurre el secado es complicado porque el agua y los componentes orgánicos se separan para formar un gel que altera su estructura. Existen diferentes procesos de secado: secado atmosférico/térmico, secado supercrítico y secado en frío, cada uno con diferentes implicaciones en la estructura de la red de gel, como se muestra en la Figura 2.7.

Paso 5. Por último, se realiza un tratamiento térmico/calcinación para eliminar los residuos y las moléculas de agua de la muestra deseada. La temperatura de calcinación es un parámetro muy importante para controlar el tamaño de los poros y la densidad del material.

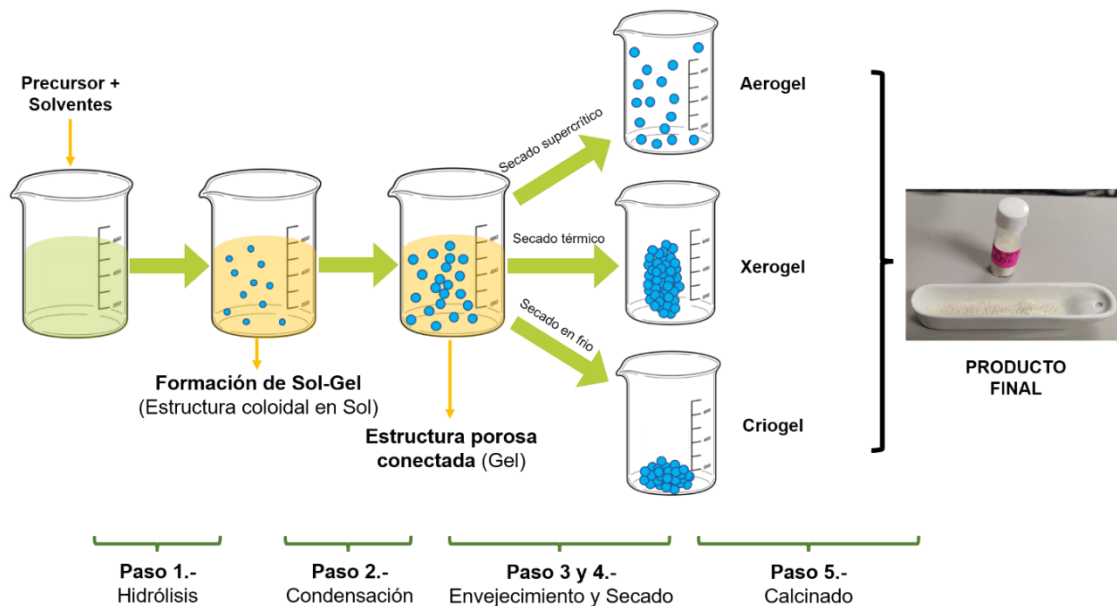


Figura 2.7 Pasos del proceso Sol-Gel para sintetizar MONPs.

2.6. SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOLVOTERMAL

La técnica de síntesis solvotermal se define generalmente como una reacción química que tiene lugar en un disolvente a temperaturas superiores al punto de ebullición y a presiones superiores a 1 bar, ya que las condiciones de temperatura y presión facilitan la disolución de los reactivos químicos y la obtención de productos por cristalización [70]. Esta técnica proporciona una vía de reacción de un solo paso para materiales complejos. El uso de solventes también ofrece alta difusividad, lo que aumenta la movilidad de los iones disueltos y permite una mejor mezcla de los reactivos, siendo considerado un método versátil y sus condiciones de operación influyen directamente en la estructura y morfología del material [71, 72]. Esta ruta sintética facilita la generación de partículas homogéneas muy pequeñas con mejores distribuciones de tamaño, porque todos los iones metálicos presentes en el precursor, precipitarán simultáneamente en muchos núcleos de partículas, ya que una solución acuosa compuesta por una sal metálica se transporta muy rápidamente, a lo que se le conoce como punto crítico, e instantáneamente la constante dieléctrica cae, obligando a las nanopartículas a precipitar. Se ha

reportado la relación entre la temperatura de síntesis y el área (m^2/g) que normalmente se podría registrar en nanopartículas, esferas, nanovarillas o nanoflores, según corresponda [73].

2.7. NEGRO DE ERIOCROMO T

Los colorantes son de los contaminantes más difíciles de eliminar en las aguas residuales, volviéndose uno de los problemas medioambientales más graves, debido a que sus propiedades tóxicas pueden causar efectos adversos para la salud de la vida acuática y humana. La mayoría de los colorantes son cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos, por lo que tienen efectos adversos sobre la salud humana [74]. Uno de los colorantes más utilizados en los procesos industriales es el Negro de Eriocromo T (EBT por sus siglas en inglés), este pertenece al grupo de colorantes azoicos. Se conoce que más del 50% de la fabricación de colorantes en el mundo provienen de un derivado del EBT. Este tinte generalmente se usa para aplicaciones como teñir seda, nailon y lana. El EBT es un compuesto tóxico que su degradación puede conducir a convertirlo en una materia fenólica cancerígena. Las aguas residuales que contienen colorantes azoicos son difíciles de tratar biológicamente porque contienen grupos azoicos con anillos aromáticos y grupos sulfonato. Estos grupos son resistentes a la degradación en condiciones de digestión aeróbica. Es por ello que uno de los métodos prometedores para la eliminación de los colorantes es la fotocatalisis heterogénea [74–76].

EBT es un colorante muy peligroso e incluso su producto intermedio, la naftaquinona, es más cancerígeno. Por lo tanto, siempre ha sido motivo de gran preocupación en todo el mundo el tratamiento efectivo de las aguas residuales que contienen EBT y otros tipos de contaminantes orgánicos, pero se ha informado un poco de trabajo en la literatura sobre la decoloración efectiva de este tinte [77]. El EBT está compuesto por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y sodio. Cuenta con un peso molecular $461.38 \text{ g mol}^{-1}$. El pico de absorción característico del colorante EBT en solución acuosa a pH 7 es de 530 nm (Figura 2.9). Este pico disminuye gradualmente durante la fotocatalisis porque el grupo cromóforo

responsable de la coloración intensa de las moléculas de EBT se destruye, por lo que la solución se vuelve incolora con el tiempo de degradación [76, 78].

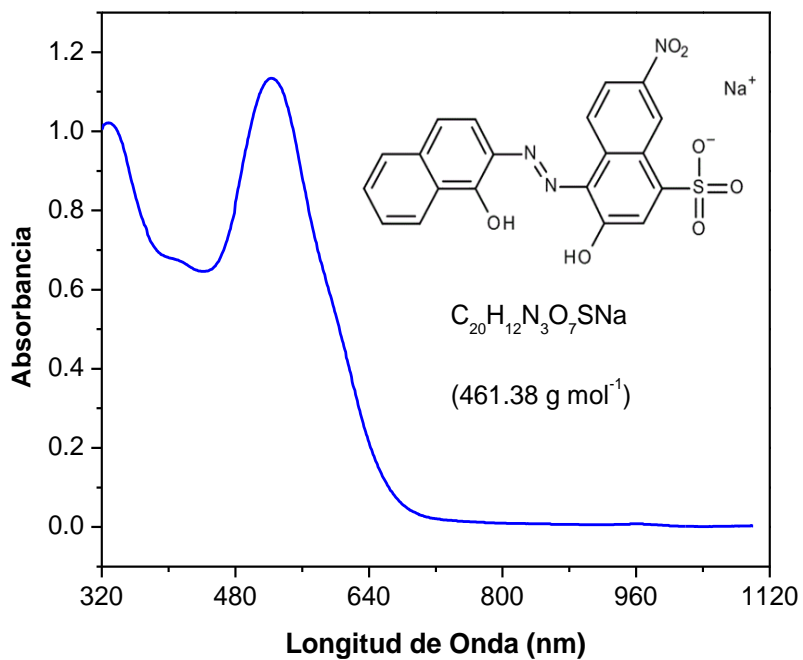


Figura 2.9 Espectro del colorante EBT, la estructura molecular, la fórmula condensada y el peso molecular.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGÍA

En el siguiente capítulo se describe la metodología experimental que se utilizó para la preparación de microesferas de dióxido de titanio, dopadas con plata, cobre o hierro, mediante la síntesis sol-gel/solvotermal, así como los materiales, reactivos, equipos y técnicas de caracterización que se utilizaron para realizar este trabajo. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la metodología que se siguió para el desarrollo del proyecto.

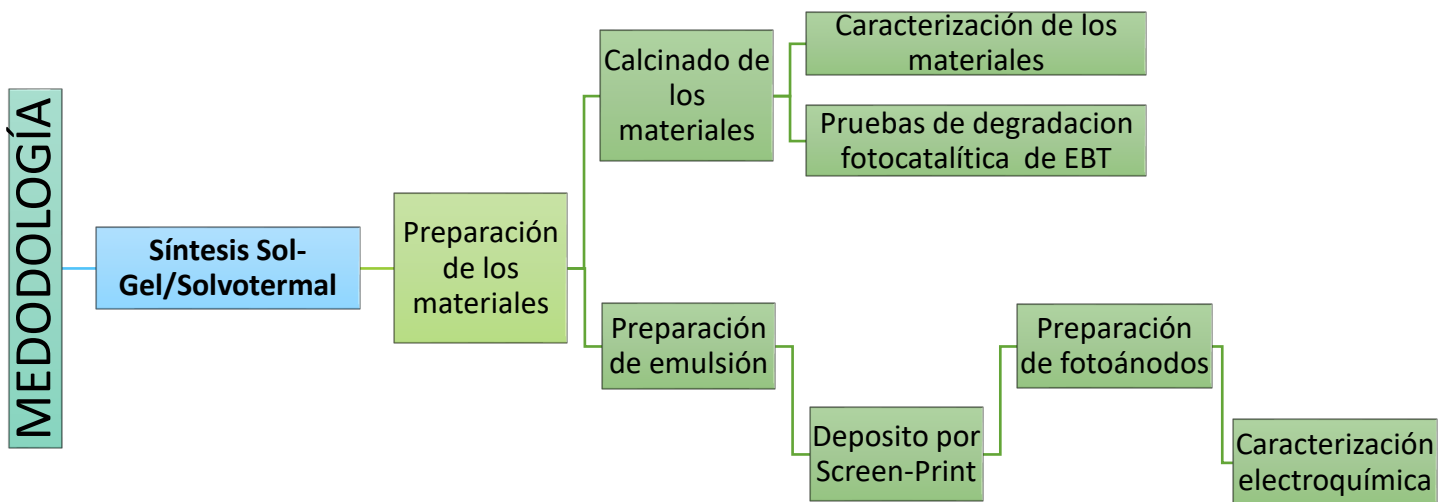


Figura 3.1 Esquema de metodología empleada en este trabajo.

3.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Se sintetizaron 10 materiales de TiO_2 por el método Sol-Gel/Solvotermal, los cuales se modificaron con plata (Ag), cobre (Cu) o hierro (Fe). Los iones metálicos dopantes se extraen de sales de nitrato, que son: nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de plata (AgNO_3). Los materiales sintetizados se nombraron TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$, $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$, $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$. Los valores que corresponden a at% son: 0.25, 0.5 y 1.0 at%.

3.1.1 Cálculo de la cantidad de dopante

Los materiales de TiO_2 se dopan con los diferentes metales, en diferentes concentraciones. Se realiza el cálculo para determinar la cantidad de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 que se necesita para impurificar el dióxido de titanio. A continuación, se describen las fórmulas que se utilizan para el cálculo de la cantidad de

sal de nitrato necesaria para realizar la impurificación en % atómico. (El ejemplo se desarrolla con la cantidad de 1.0% de plata). Se considera que para impurificar con 1.0% de Ag en 1000 átomos totales, 10 átomos son de Ag y 990 átomos son de TiO₂. Se determina la fracción de titanio (∞_{TiO_2}) en la impurificación mediante la Ec. 3.1:

$$\infty_{TiO_2} = \frac{\text{Peso de } TiO_2}{\text{Peso Total}} = \frac{990 \text{ átomos} * 79.84 \frac{g}{mol}}{(990 \text{ átomos} * 79.84 \frac{g}{mol}) + (10 \text{ átomos} * 107.87 \frac{g}{mol})} = 0.9865 \quad \text{Ec. 3.1.}$$

La cantidad de plata en porcentaje se determina por una resta entre la unidad, que representa el total del material, y el porcentaje del TiO₂, por lo que ∞_{Ag} corresponde a 0.0135. Para sintetizar 100 mL de TiO₂, por el método sol-gel, se necesitan 20.73 mL de Isopropóxido de titanio, en los cuales se formarán 5.29 gramos de TiO₂, dicha cantidad de TiO₂ estaría presente en la solución. Así podemos establecer mediante Ec. 3.2.

$$X = 0.0135 \infty_{Ag} \frac{5.29 \text{ g } TiO_2}{0.9865 \infty_{TiO_2}} = 0.0722 \text{ g } Ag \quad \text{Ec. 3.2.}$$

La cantidad de precursor para impurificar el catalizador, en este caso nitrato de plata, se calculó según el porcentaje atómico de impurificación, en la Ec. 3.3 se ejemplifica el cálculo para el TiO₂:1.0 Ag.

$$AgNO_3 = 0.0722 \text{ g } Ag * \frac{1 \text{ mol } Ag}{107.87 \text{ g } Ag} * \frac{1 \text{ mol } AgNO_3}{1 \text{ mol } Ag} * \frac{169.87 \text{ g } AgNO_3}{1 \text{ mol } AgNO_3} \quad \text{Ec. 3.3.}$$

$$AgNO_3 = 0.1137 \text{ g } AgNO_3$$

Del mismo modo se calculó para las diferentes concentraciones, en la Tabla 3.1, se resumen la cantidad de se utilizó Cu(NO₃)₂·3H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O y AgNO₃ en cada síntesis de los 10 diferentes materiales de TiO₂:at%M.

Tabla 3.1. Resumen de cálculos para determinar la cantidad necesaria de $X(NO_3)_y$ para la impurificación

Muestra	$X(NO_3)_y$ (g)
TiO ₂	0
TiO ₂ :0.25Ag	0.0282
TiO ₂ :0.5Ag	0.0566
TiO ₂ :1.0Ag	0.1137
TiO ₂ :0.25Cu	0.0401
TiO ₂ :0.5Cu	0.0804
TiO ₂ :1.0Cu	0.1617
TiO ₂ :0.25Fe	0.0671
TiO ₂ :0.5Fe	0.1345
TiO ₂ :1.0Fe	0.2704

3.1.2 Síntesis sol-gel

En la síntesis por sol-gel se emplearon los reactivos que se encuentran en la Tabla 3.2. Se sintetizaron en total 100 mL de solución con una concentración del 20% V/V de Isopropóxido de titanio (IV) (TTIP) (por cada 20.73 mL de TTIP existen 5.29 g de TiO₂), los materiales se impurificaron con iones de plata, cobre o hierro. Las cantidades para cada material de TiO₂:at%M se encuentran en el apartado anterior.

Tabla 3.2 Reactivos para la síntesis de los materiales TiO₂:at%M por Sol-Gel/Solvotermal

REACTIVO	FORMULA QUÍMICA	MARCA	VOLUMEN (ml)	FUNCIÓN
<i>SOLUCIÓN 1</i>				
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	JT Baker	74.4	Solvente
Agua grado HPLC	H ₂ O-HPLC	JT Baker	1.9	Indicador de hidrolisis
Ácido clorhídrico o Ácido nítrico	HCl o HNO ₃	JT Baker	3	Catalizador
Nitrato de cobre (II) trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O,	Sigma-Aldrich	Tabla 3.1	Fuente de material dopante
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sigma-Aldrich		
Nitrato de plata	AgNO ₃	JT Baker		
<i>SOLUCIÓN 2</i>				
Isopropóxido de titanio (IV)	TTIP	Sigma-Aldrich	20.7	Precursor de TiO ₂

La metodología sol-gel que se siguió en la preparación de los catalizadores es la reportada por Jiménez González, et al., Velázquez-Martínez, et al., y Domínguez-Espíndola, et al., [10, 79, 80]. La cual se realizó de la siguiente manera: **Solución I**, se disolvió $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o AgNO_3 , correspondiente para el catalizador de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ que se preparó, en 1.9 mL de agua, se mantuvo en agitación por 5 minutos. **Solución II**, se diluyó 3 mL de ácido (Se usó HCl para los catalizadores TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$. Para los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$ se utilizó HNO_3) en 74.4 ml etanol absoluto. En un matraz de bola de fondo plano se agregaron los 20.7 mL de TTIP y se mantuvo en agitación constante. La solución I se mezcló con la solución II, y se agitó durante 10 minutos, después se vertió en un embudo de adición de presión contante, el cual se encontraba conectado al matraz de bola de fondo plano, para que la solución se adicionara al TTIP en 1 goda cada 4 segundos, al terminar de gotear se dejó en agitación constante por 2 horas. En la Figura 3.2 se muestra el esquema del proceso Sol-Gel.

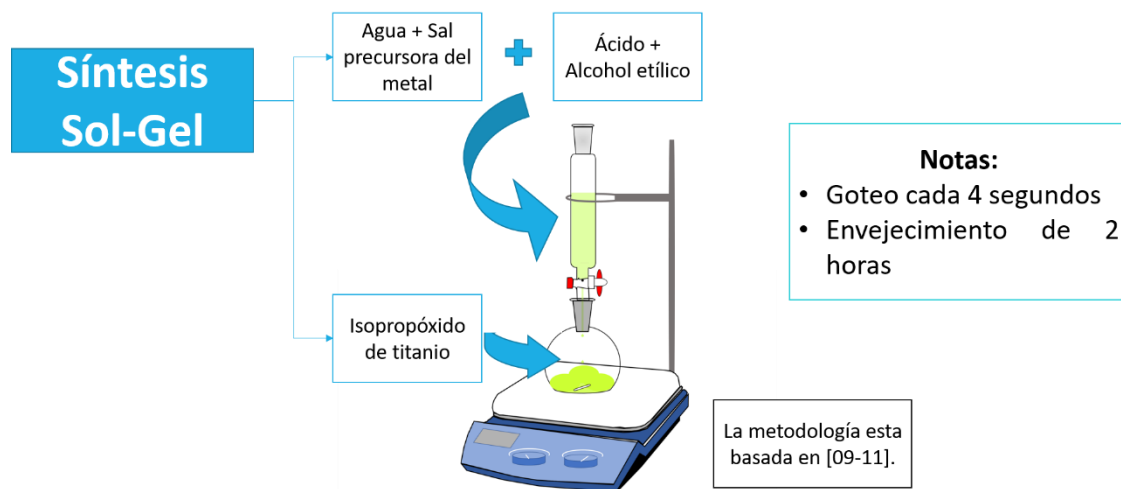


Figura 3.2 Esquema de preparación de la solución precursora de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por el método Sol-Gel



Figura 3.3 Fotografía de la solución Sol-Gel de $\text{TiO}_2:0.25\text{Cu}$. a) solución en envejecimiento de 2 horas, b) solución Sol-Gel de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ resultante

3.1.3 *Tratamiento solvotermal*

La solución resultante del método Sol-Gel (Figura 3.3) se sometió a un tratamiento solvotermal, de acuerdo a la metodología se selecciona a partir de lo reportado por Velázquez-Martínez, et al. [10]. En dicho tratamiento se empleó una autoclave de síntesis la cual tiene las siguientes características; una capacidad de 200 mL, soporta temperaturas de hasta $220\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones menores a 5 MPa. La autoclave incluye como componente un recipiente de teflón cuya función es contener la solución durante el tratamiento solvotermal. El tratamiento solvotermal se realizó a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 14 horas en la autoclave, la cual se ilustra en la Figura 3.4. Después de este proceso térmico el catalizador se deposita en el fondo del recipiente (Figura 3.5).



Figura 3.4 Esquema del sistema de autoclave que se utilizó para el tratamiento solvotermal. a) Componentes de la autoclave y b) autoclave realizando el tratamiento térmico.



Figura 3.5 Material de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ después del tratamiento solvotermal. a) $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%\text{Ag}$ y b) $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%\text{Cu}$

3.1.4 Preparación de los materiales

Una vez terminado el tratamiento solvotermal, el material se extrajo (Figura 3.6) y se realizó un proceso de lavado. Este lavado consistió en agregar 20 a 25 mL de etanol absoluto por cada vial y se puso en centrifugación por 20 minutos a 4000 rpm, después se desechó el etanol absoluto y se volvió a repetir el proceso. Se repitió 3 veces para los catalizadores de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$, y para los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$ se realizó el procedimiento de lavado por 5 veces. Una vez terminado el lavado se desechó el etanol absoluto y se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$, en la Figura 3.7-a se describe la rampa de temperatura que se utilizó para el secado. Cuando se terminó de secar el catalizador de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ se trituro, para obtener partículas de un tamaño uniforme (Figura 3.6), después se le trató térmicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$, con flujo de aire, se utilizó la rampa de temperatura que se muestra en la Figura 3.7-b.



Figura 3.6 Material de TiO_2 puro durante el proceso de lavado

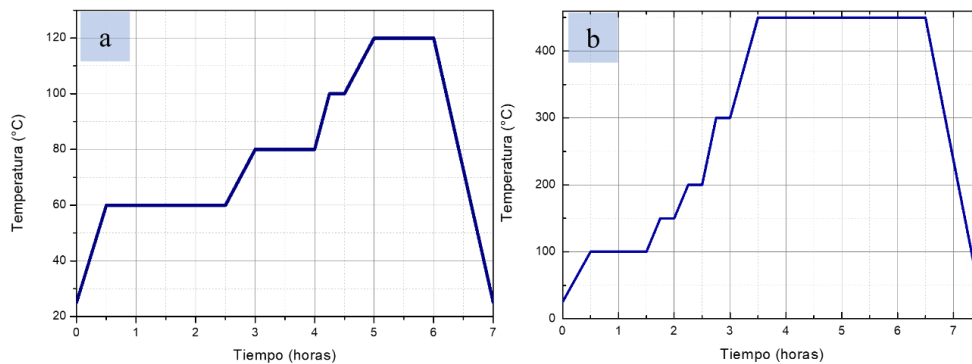


Figura 3.7 Rampas de temperatura que se utilizaron para los tratamientos térmicos de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. a) Proceso de secado y b) Proceso de calcinado

3.2 CONSTRUCCIÓN DE FOTOÁNODOS DE PELÍCULA POROSA

3.2.1 Preparación de Emulsión

Se realizó una emulsión de las microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ para poder depositarlo y construir los fotoánodos de película porosa. Para preparar la emulsión se prepararon dos soluciones. La primera consta de 0.8 g de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ sintetizado, mezclado con 4.0 g de Terpinol, que funciona como agente dispersante y 2 mL de acetona. La primera solución se puso en agitación por una hora para evitar la aglomeración y formación de grumos. En otro recipiente se pesaron 0.15 g de etil-celulosa con el propósito de crear poros en la capa de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ durante el tratamiento térmico y se mezclaron con 8 mL de etanol, los cuales se colocaron en baño de ultrasonido hasta que la mezcla se disolvió completamente (aproximadamente 1 hora). Posteriormente, se mezclaron ambas soluciones y se pusieron en agitación por 30 minutos y después de este tiempo se procedió a extraer los solventes utilizados mediante un evaporador rotativo, se empleó un rotavapor de la marca IKA® modelo RV 10 basic, se muestra en la Figura 3.8. La emulsión se consideró que quedó lista cuando obtuvo una viscosidad similar a la de la miel.



Figura 3.8 Extracción de solventes, utilizando el rotavapor IKA ®

3.2.2 *Deposito por Screen-Print*

Para depositar la película porosa de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, se utilizó el método de depósito de Screen-Printing. Este método consiste en colocar un sustrato, para este trabajo se utilizó vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), de modo que quede alineado con la zona abierta de la malla y que coincidía con el área que se quiere depositar, como se ilustra en la Figura 3.9. Después se aplicó la emulsión de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ rasando con fuerza sobre y a lo largo de la malla para empujar la pasta a través de toda la zona abierta de la misma. Por último, las películas obtenidas se trataron a 100°C por 5 minutos, se utilizó una parrilla de calentamiento, para remover los solventes. Este proceso es repetido en función del espesor de película que se quiso obtener, es por ello que se realizó por cuatro ocasiones para estos fotoánodos. Al finalizar el proceso de depósito de la película porosa, se limpiaron los excedentes de material y finalmente cada fotoánodo recibió un tratamiento térmico a 450°C por 3 horas con flujo de aire, se utilizó la rampa de calcinación descrita en la Figura 3.7-b).

Los vidrios conductores de FTO que se utilizaron tenían las dimensiones de 2 cm x 3 cm. Los sustratos de FTO se lavaron previamente al proceso de depósito, primero se realizó un lavado con jabón, después en el baño ultrasónico se realizó tres procesos de enjuague de 30 minutos cada uno: en el primero se utilizó alcohol etílico, en el segundo se utilizó acetona y en el tercero se utilizó agua desionizada. Después recibieron un tratamiento

térmico a 120°C por 2 horas y se delimitaron de forma que el área en la que se pudiera depositar la película fuera de 2 cm x 2 cm.

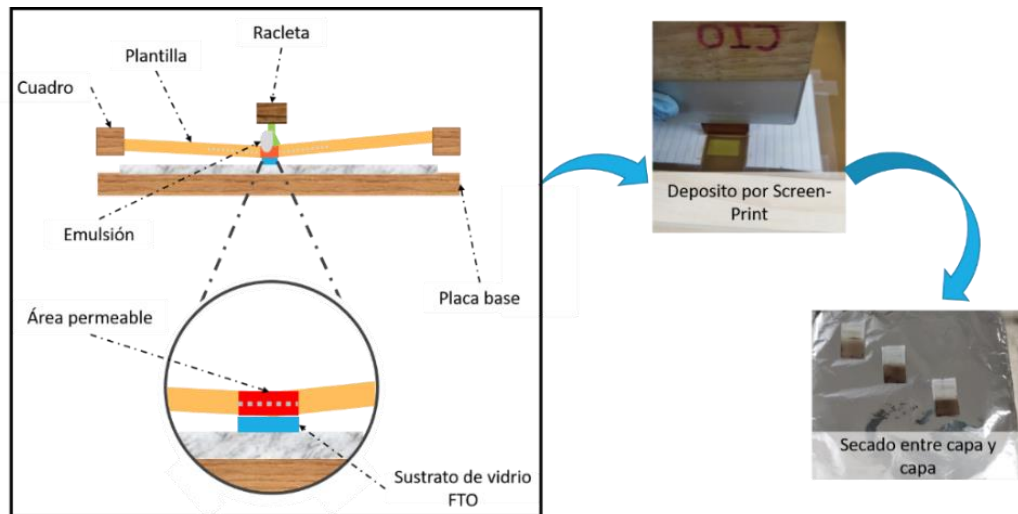


Figura 3.9 Deposito de la película de porosa de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por el método de Screen-Print

3.2.3 Preparación de fotoánodos

La preparación de los fotoánodos se describe en la Figura 3.10. Esta consistió en que después del tratamiento térmico se les agregó una capa de pintura de plata en la parte superior (Figura 3.10-a), después se les conectó un caimán (Figura 3.10-b) y se aisló el resto del vidrio FTO que no contiene película porosa del material de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ (Figura 3.10-c).

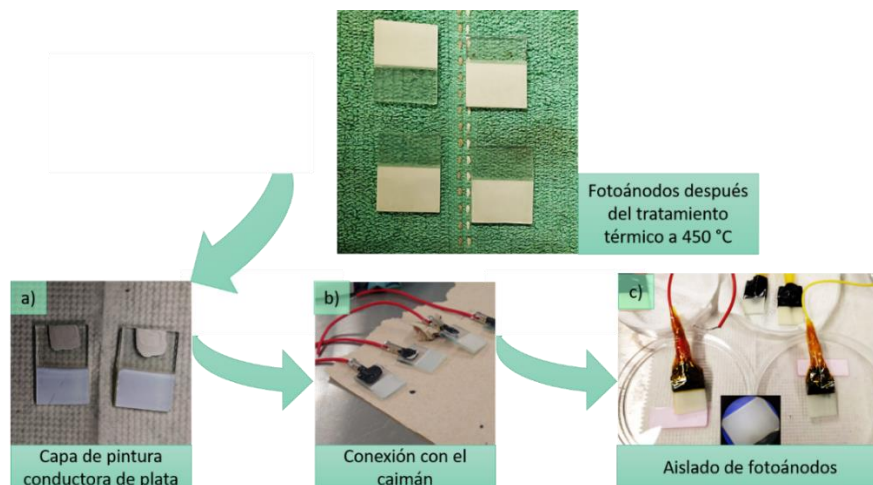


Figura 3.10 Diagrama de la preparación de fotoánodos de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$

3.3. CARACTERIZACIÓN

3.3.1. *Microscopia electrónica de barrido lineal*

La caracterización de microscopia electrónica de barrido lineal (SEM) consistió en tomar imágenes a las muestras de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ a diferentes ampliaciones con el equipo de SEM JEOL® de bajo vacío; JSM 7800F. Las imágenes se tomaron con aumentos de x1,000, x5,000, x10,000, x15,000, 30,000 y x 50,000 para poder observar las características morfológicas y superficiales del material.

3.3.2. *Espectroscopía Raman*

La caracterización por espectroscopia Raman se realizó en un sistema óptico, el cual consiste en un banco óptico con un láser de excitación a 633 nm (Vis Raman). Se utilizó un microscopio con lente objetivo 10X y un espectrómetro iHR320. La potencia de salida de la muestra fue de aproximadamente 10 mW. El dispositivo Raman se calibró utilizando el pico de 520 cm^{-1} de una oblea de silicio. Para realizar la caracterización de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ se colocaron debajo de la lente óptica, enfocando el área de incidencia, para luego hacer incidir el haz monocromático. Esta técnica de caracterización se utilizó para obtener información acerca de la composición química y estructura de los materiales.

3.3.3. *Difracción de Rayos-X*

Se utilizó la difracción de rayos X (XRD) para comparar las diferencias en los patrones de XRD de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, y para determinar la fase cristalina y el tamaño de los cristalitos de los materiales. Los patrones XRD de las muestras se determinaron utilizando un Bruker D2 Phaser, con un tamaño de paso de 0.0203θ grados y con un rango de 20 a $70\ 2\theta$ grados. El tamaño de cristal se determinó a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 3.4) [81].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Para este análisis se empleó una constante de Scherrer $\kappa=0.94$, una longitud de onda de la fuente de Rayos-X de $\lambda=0.15418$, y el valor medio del pico principal (FWHM) definido como β se obtuvo mediante el software OriginLab® para cada espectro.

3.3.4. Reflectancia difusa UV-Vis

La medición de la reflectancia difusa de los materiales se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific®; Evolution 220). A partir de los datos de reflectancia difusa se obtuvo el valor de Band-Gap de los materiales, utilizando la relación Kubelka-Munk [82, 83].

$$(\alpha h\nu)^2 = \kappa(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde:

$$\alpha = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Y:

$$R_\infty = \frac{R}{R_0} \quad \text{Ec. 3.7}$$

En donde α es el coeficiente de absorción, R son los valores de reflectancia difusa del material, R_0 son los valores de reflectancia difusa de referencia, k es una constante, $h\nu$ es la energía de la luz incidente en eV (h es la constante de Planck en eV que es igual a 4.1356×10^{-15} eV, ν es la frecuencia $\frac{1}{s}$ igual a $\frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{\lambda}$ y λ es la longitud de onda (1×10^{-9} m) del barrido de la medición de reflectancia difusa), y E_g es el band-gap óptico

3.3.5. Área superficial BET

El área de superficie se calculó usando el método BET en un Quantachrome Autosorb ASIQ-A. Antes de la adsorción de nitrógeno, la muestra de material $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ se colocó en una celda Quantachrome de 9 mm y se desgasificó a 140°C durante 3 h para eliminar el agua adsorbida después del almacenamiento y transporte de la muestra. Las isothermas

de adsorción de nitrógeno se programaron con una colección de 30 puntos de datos, de los cuales los primeros 10 se usaron para los cálculos del área superficial.

3.3.6. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó para obtener un registro de la fotoactividad de los materiales cuando se iluminan con una longitud de onda constante. Los estudios que se realizaron para probar la actividad fotocatalítica de los materiales son voltamperometría lineal y cronoamperometría. Estas pruebas se realizaron con y sin el estímulo de una lámpara de xenón Newport® (180 a 2500 nm), la cual tiene un espectro de emisión similar al espectro solar. Las pruebas electroquímicas se desarrollaron con la asistencia de un Potenciostato SP-150 Biologic®. Se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado (SCE) como electrodo de referencia (RE), un electrodo de malla de platino como contra electrodo (CE), y se utilizaron los fotoánodos de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ (electrodo de trabajo, WE). En la figura 3.11 se observa el arreglo experimental utilizado. Las pruebas se desarrollaron en una celda electrolítica de ventana de cuarzo especialmente diseñada, la cual cuenta con tres entradas adaptadas para los electrodos (WE, RE, y CE). El equipo de control y de adquisición de datos fue una computadora de la marca Lenovo® modelo Ideapad 110 con procesador Intel® Celeron N3060. El electrolito que se utilizó fue de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 M, con pH 1.

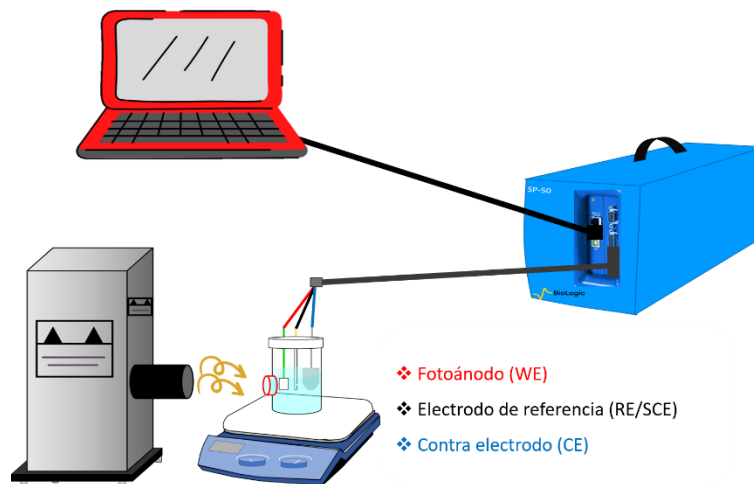


Figura 3.11 Esquema de arreglo experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica

3.4 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales se realizó un estudio por cada material sintetizado de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. Las condiciones en las que se desarrolló la experimentación fueron las mismas para todos los experimentos. En primer lugar, se prepararon 150 mL de solución de EBT a 50 ppm y pH neutro, se depositaron en una celda electrolítica de ventana de cuarzo especialmente diseñada y se colocaron en agitación constante con 1000 ppm de material catalizador $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. Cada experimento se realizó durante 3 horas, bajo iluminación constante (irradiación de 100 W de potencia con lámpara de xenón, Newport® (180 a 2500 nm)) y a temperatura ambiente [62, 76, 84], en la Figura 3.12 se muestra el esquema del proceso fotocatalítico que se siguió.

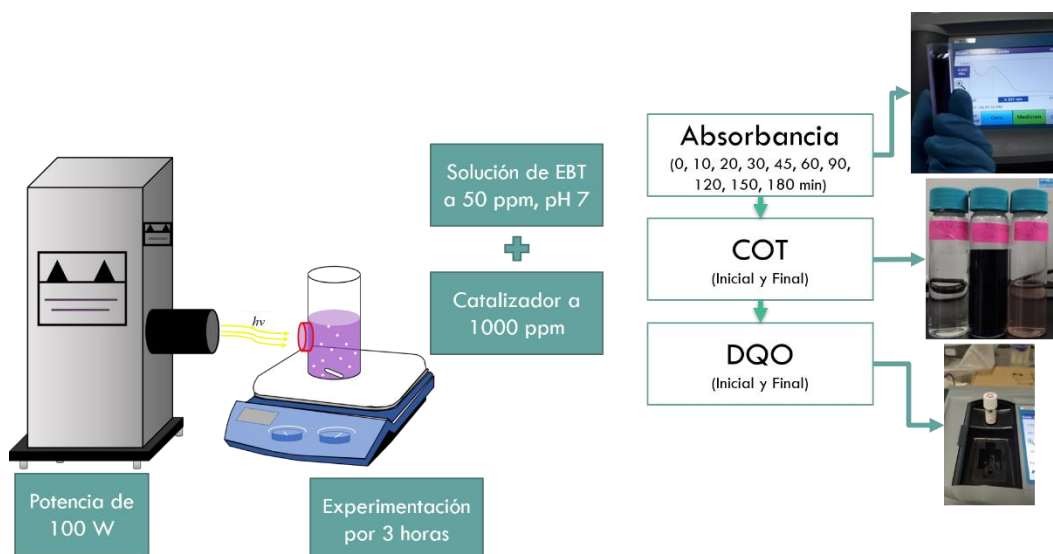


Figura 3.12 Esquema de la metodología que se siguió para la degradación de EBT

El análisis de degradación de EBT a lo largo de los experimentos fue seguido por mediciones de eliminación de color, eliminación de carbono orgánico total (COT) y eliminación de demanda química de oxígeno (DQO). Para el análisis de remoción de color se midió la absorbancia óptica (Hach®: DR3900) durante el muestreo a diferentes tiempos (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min). Se construyó una curva de calibración trazando la absorbancia frente a diferentes concentraciones de EBT conocidas, para determinar las concentraciones experimentales residuales de EBT. Mientras que la demanda química de oxígeno (DQO) se midió en el tiempo experimental

inicial y final utilizando reactivos estándar y métodos estándar (Hach®; DRB200). La medición del carbono orgánico total (COT) se realizó antes y después de cada sesión experimental utilizando un método de combustión estándar de carbono total/carbono inorgánico (Shimadzu ®; TOC-LCSN). Las muestras cuyas absorbancias, DQO y TOC fueron medidas fueron previamente centrifugadas (HETTICH® ROTOFIX 32A) durante 5 minutos a 4000 rpm. La eliminación de color (%) se determinó con la siguiente ecuación [82, 83, 85]:

$$\text{Remoción de color (\%)} = \frac{(\text{Abs}_0 - \text{Abs}_t)}{\text{Abs}_0} * 100 \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde Abs_0 es la absorbancia inicial y Abs_t es la absorbancia en cualquier momento de la reacción. Para estudiar la cinética de reacción de la degradación fotocatalítica de EBT, se siguió el modelo cinético de primer orden de Langmuir Hinshelwood, que se puede escribir como [82, 83, 85]:

$$\text{Ln} \left(\frac{\text{Abs}_t}{\text{Abs}_0} \right) = -kt \quad \text{Ec. 3.9}$$

Donde Abs_0 es la absorbancia inicial, Abs_t es la absorbancia en cualquier tiempo de la reacción y t es el tiempo.

3.5 REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES

A partir de los resultados de la degradación fotocatalítica de EBT utilizando las microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, se seleccionaron los materiales que presentaron los mejores resultados en la remoción de color, TOC y DQO de la solución de EBT. Y se realizaron estudios de repetibilidad de degradación fotocatalítica reutilizando las microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ de los tres materiales seleccionados. Los materiales que se seleccionaron fueron TiO_2 , $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$.

El proceso que se utilizó para las pruebas de repetibilidad consistió en realizar el proceso de degradación fotocatalítica por tres ocasiones con cada material de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. El procedimiento que se desarrolló en las pruebas de repetibilidad de degradación fotocatalítica fue el mismo para los tres materiales. El primer paso fue preparar 500 mL de EBT en una concentra de 50 ppm a un pH de 7, después se midieron 150 mL de EBT

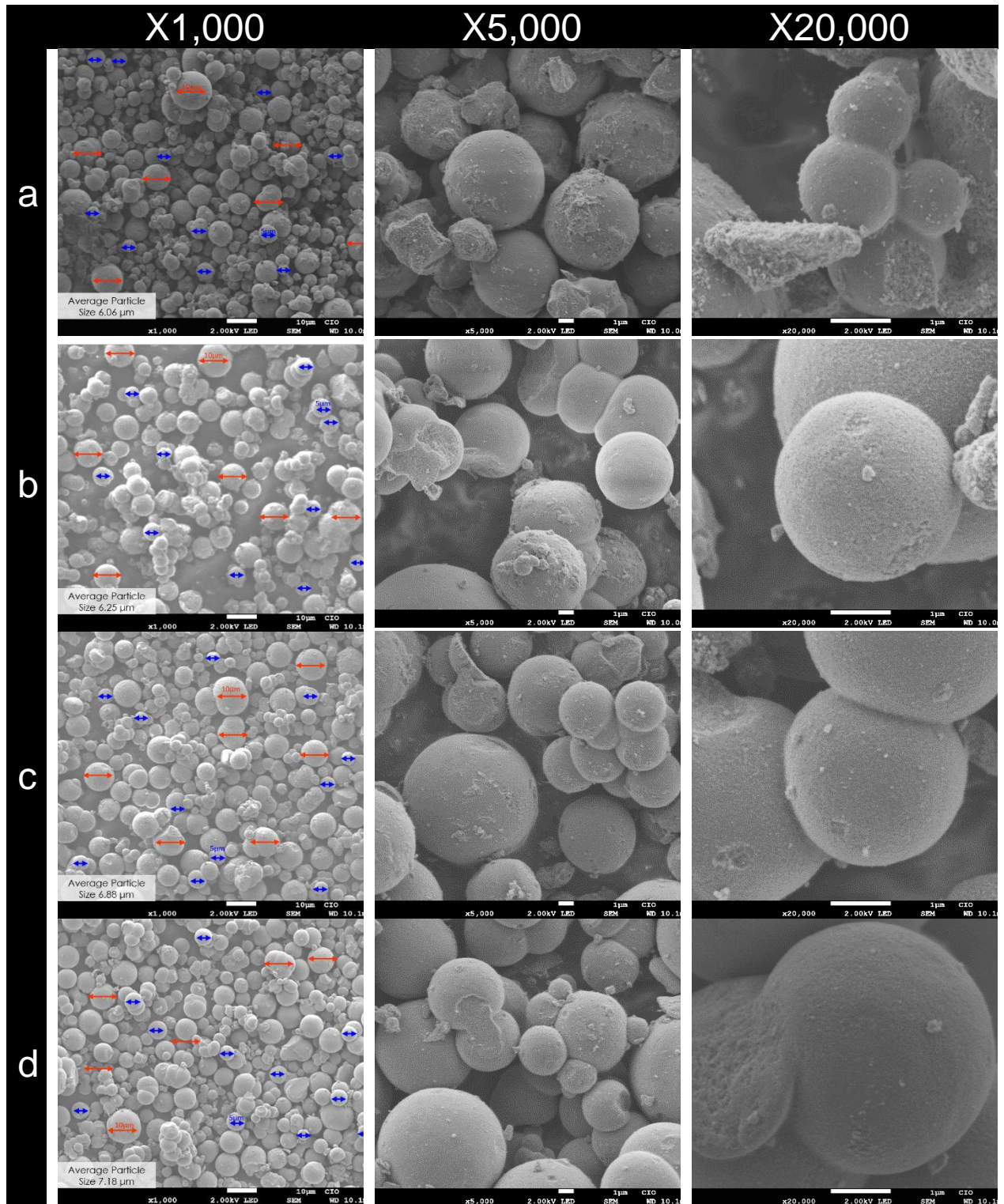
y se pasaron a la celda en una celda electrolítica de ventana de cuarzo especialmente diseñada y se colocaron en agitación constante. Se agregaron 0.15 g de las microesferas de TiO_2 :at%M y se expuso a iluminación constante (irradiación de 100 W de potencia con lámpara de xenón, Newport® (180 a 2500 nm)) por 3 horas, a temperatura ambiente [62, 76, 84]. El análisis de degradación de EBT a lo largo de los se realizó de la misma manera que se describe en el apartado 3.4. Para el análisis de remoción de color se midió la absorbancia óptica (Hach®: DR3900) durante el muestreo a diferentes tiempos (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min). Mientras que la demanda química de oxígeno (DQO) se midió en el tiempo experimental inicial y final utilizando reactivos estándar y métodos estándar (Hach®; DRB200). La medición del carbono orgánico total (TOC) se realizó antes y después de cada sesión experimental utilizando un método de combustión estándar de carbono total/carbono inorgánico (Shimadzu ®; TOC-LCSN). Las muestras cuyas absorbancias, DQO y TOC fueron medidas fueron previamente centrifugadas (HETTICH® ROTOFIX 32A) durante 5 minutos a 4000 rpm. Cuando finalizó el proceso se recuperaron las microesferas de TiO_2 :at%M por medio de un lavado que consistió en agregar agua desionizada y se centrifugo por 20 minutos a 4000 rpm, se separaron las microesferas de TiO_2 :at%M del agua y se reutilizaron para dos experimentos más, siguiendo la metodología descrita anteriormente. Al finalizar el procedimiento se secaron a 120°C por 2 horas y se pesaron nuevamente las microesferas de TiO_2 :at%M.

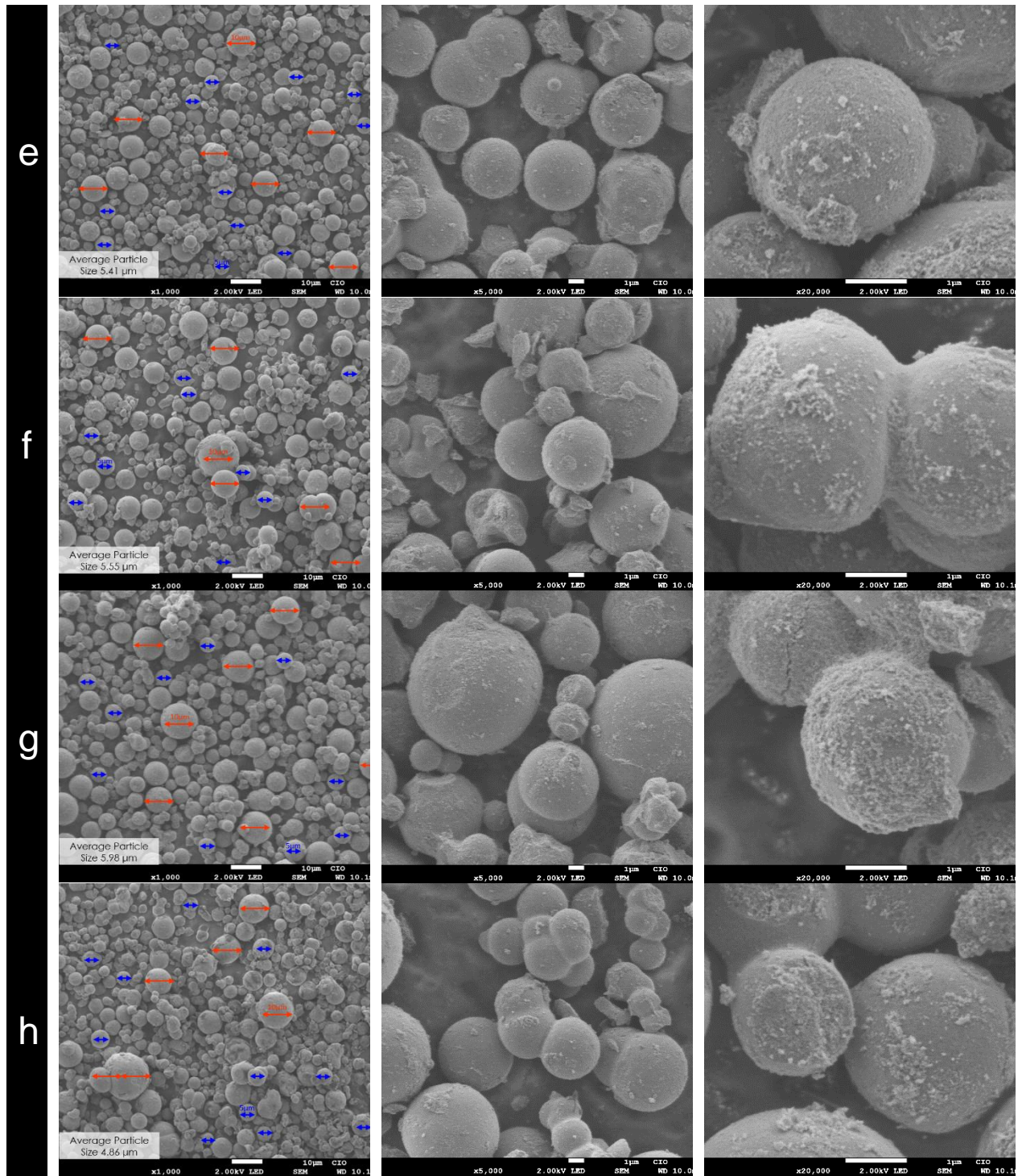
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

Dentro del capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de TiO_2 puro y TiO_2 modificado con los metales de transición en diferentes concentraciones. La caracterización que se le realizó a los materiales fue SEM, UV-Vis, XRD, espectroscopía Raman, determinación de área superficial BET y caracterización fotoelectroquímica, que en la extensión de este capítulo se mostrarán e interpretarán los resultados proporcionados permitiendo obtener características propias del material acerca de su morfología, fase cristalina, área superficial, curvas de trabajo, entre otras. Después de la caracterización, se muestran los resultados de las pruebas de la actividad fotocatalítica de los materiales, los parámetros que se midieron para determinar la eficiencia en la degradación de EBT fue medir el pH, absorbancia, TOC y DQO.

4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO LINEAL

En la Figura 4.1 se muestran los resultados SEM de los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, las imágenes que se muestran de los catalizadores son a 1,000X, 5,000X y 20,000X, para la determinación del tamaño promedio de partícula se utilizó el software ImageJ y un conteo de 70 partículas se hizo. Los materiales muestran una morfología esférica y un tamaño de partícula promedio de 4.8 a 7.2 μm . Las imágenes SEM de los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ muestran un aumento en el tamaño promedio de partícula a medida que aumenta la concentración del metal dopante. Pero en el caso de los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$, se observa que a medida que aumenta la concentración de hierro, se pierde la morfología esférica definida, por lo que la aproximación del tamaño promedio de partícula no es exacta. Las imágenes SEM muestran que el tamaño promedio de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ disminuyó en comparación con el TiO_2 puro, contrario a lo que sucedió con las partículas de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$ que incrementaron su tamaño en comparación del TiO_2 puro. Los catalizadores $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Ag}$, $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$ muestran la aglomeración de partículas más baja en comparación con los otros catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. Sahu [86] informa que la baja aglomeración y el tamaño de partícula adecuado contribuyen a una mejor adsorción del contaminante.





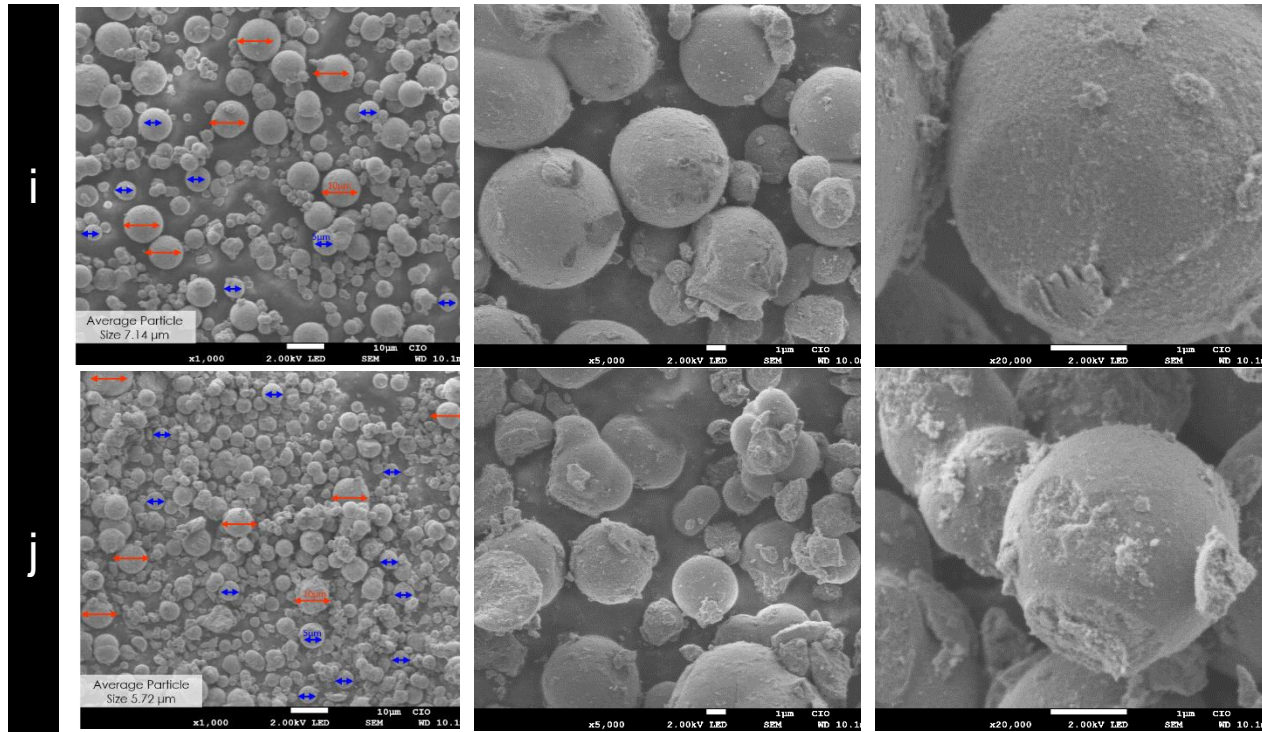


Figura 4.1 Resultados SEM de microesferas $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por técnica sol-gel/solvotermal. a) Pure TiO_2 , b) $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%Ag$, c) $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%Ag$, d) $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%Ag$, e) $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%Cu$, f) $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%Cu$, g) $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%Cu$, h) $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%Fe$, i) $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%Fe$, j) $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%Fe$

4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Con el análisis Raman fue posible obtener la estructura cristalina, la fase y los modos de vibración de las microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ preparadas por el método sol-gel/solvotermal. La Figura 4.2 muestra los espectros Raman de microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ preparadas por la técnica sol-gel/solvotermal. En general la fase anatasa del TiO_2 tiene seis modos activos Raman, que son: $1A_{1g}$, $2B_{1g}$ y $3E_g$ [87]. En la Figura 4.2, se puede ver que los picos a 125 , 172 , 375 , 493 y 618 cm^{-1} corresponden E_g (1), E_g (2), B_{1g} (1), A_{1g}/B_{1g} (2) and E_g (3), respectivamente. Pero no es posible observar ninguna banda reticular activa adicional a la fase cristalina anatasa en los espectros Raman de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, solo mostraron un desplazamiento a la izquierda con lo informado por Raguram, et. al. [88], que se atribuye al dopaje con metales, así como a la técnica de síntesis. La existencia de plata, cobre y hierro no son visibles en Raman, porque no se encuentra ningún pico correspondiente a estos metales, pero se sabe que las señales Raman son muy sensibles a los modos vibratorios de los iones de oxígeno

en el enlace Ti-O. La existencia de vacancias de oxígeno respalda fuertemente la vibración del enlace Ti-O, lo que lleva a cambios en la intensidad, el ancho y la posición de la señal Raman [88, 89]. Por lo tanto, es posible observar una modificación en los picos de E_g , B_{1g} y A_{1g} correspondientes a la vibración de estiramiento y flexión simétrica O-Ti-O, y flexión antisimétrica, así es como se observa que el dopaje de TiO_2 con estos metales, en las tres concentraciones estudiadas, no presentan una modificación en su fase cristalina, pero sí presentan una modificación en su estructura cristalina.

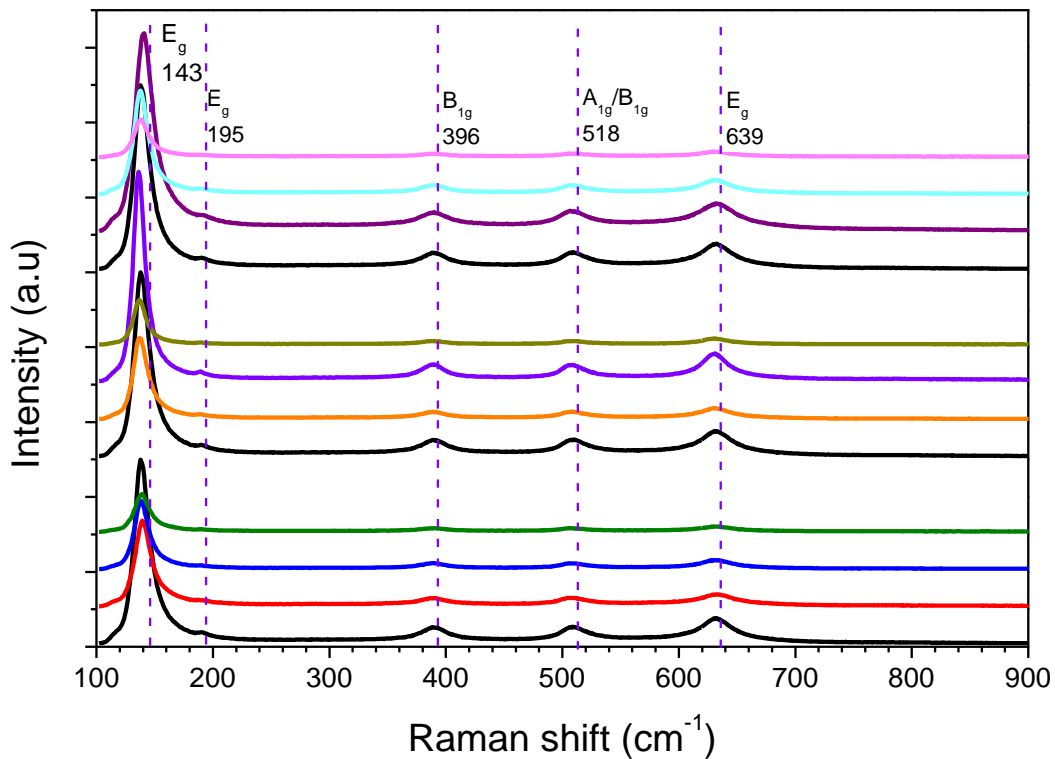


Figura 4.2 Espectros Raman de microsferas de $TiO_2:at\%M$ por técnica sol-gel/solvotermal. [TiO_2 (negro), $TiO_2:1.0at\%Ag$ (rojo), $TiO_2:0.5at\%Ag$ (azul), $TiO_2:0.25at\%Ag$ (verde), $TiO_2:1.0at\%Cu$ (naranja), $TiO_2:0.5at\%Cu$ (morado), $TiO_2:0.25at\%Cu$ (olivo), $TiO_2:1.0at\%Fe$ (purpura), $TiO_2:0.5at\%Fe$ (cian) y $TiO_2:0.25at\%Fe$ (rosa)]

4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Comparando los resultados de la difracción de rayos X (Figura 4.3) con la tarjeta JCPDS 21-1272, observamos que el material se encuentra en una fase cristalina anatasa, lo que se confirma con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman. Dentro de los espectros, no se encontraron picos característicos de ningún compuesto de plata, cobre

o hierro en el patrón XRD del fotocatalizador $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$. La explicación que se puede dar es que las cantidades de plata, cobre o hierro eran bajas para ser detectadas por la medición XRD o que la mayoría de los iones de plata, cobre o hierro se insertaron en la estructura cristalina del TiO_2 y se ubicaron en los intersticios u ocuparon algunos de los sitios de la red de TiO_2 , formando una solución sólida de óxidos de plata, cobre o hierro con el titanio [19, 89]. Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados informados por Trang Nguyen, et al. [90], Wei-Hsiang, et al. [91] y Zhu, et al. [92], en los que al comparar los catalizadores de TiO_2 dopados con plata, cobre o hierro en concentraciones inferiores al 2.5%, determinaron que no es posible visualizar la presencia de estos metales. El tamaño de los cristalitos se obtuvo utilizando la ecuación de Scherrer con $k=0,95$ y $\lambda=0,154$ nm [92]. El tamaño de los cristales de los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$ son mayores que los del catalizador TiO_2 puro, pero en el caso de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$ sus tamaños de cristal son menores que el TiO_2 puro. Sus tamaños oscilan entre 6.1 nm y 12.5 nm, aumentando a medida que disminuye la concentración de plata, cobre o hierro.

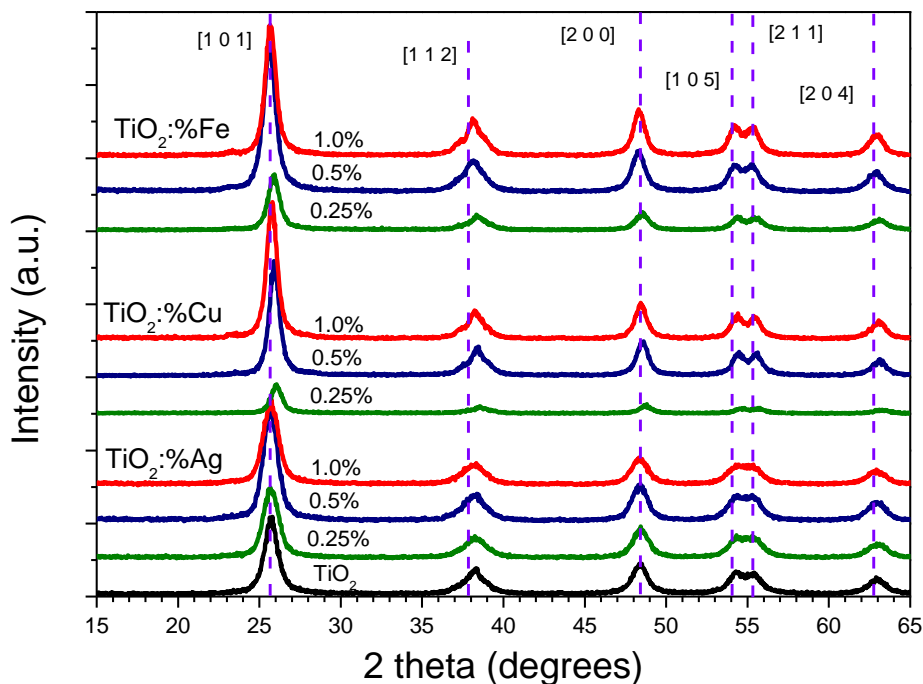


Figura 4.3 Patrón XRD de las microesferas $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por técnica sol-gel/solvotermal

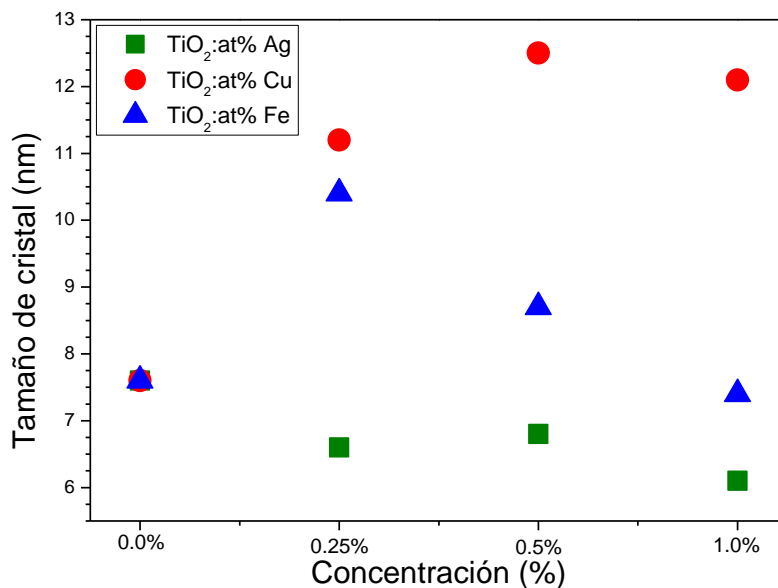


Figura 4.4 Tamaño de cristal de las microesferas TiO₂:at%M por técnica sol-gel/solvotermal

4.4. REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS

Con los resultados de la reflectancia difusa se obtuvo un valor aproximado de la energía de banda prohibida de los catalizadores TiO₂:at%M, utilizando la función Kubelka-Munk. La Figura 4.5 muestra los espectros de la función Kubelka-Munk para los catalizadores TiO₂:at%M y la Figura 4.6 muestra los valores de Band-Gap obtenidos. Los resultados de energía de banda prohibida están entre 3.09 y 2.79 eV, los resultados obtenidos de los catalizadores TiO₂:at%M muestran que, para los catalizadores modificados con cobre y plata, a medida que aumenta la concentración de metal, la energía de banda prohibida disminuye. Pero en el caso del hierro, el catalizador TiO₂:1.0at%Fe no muestra la tendencia a disminuir de acuerdo con los otros catalizadores de hierro. Se cree que esto se debe a que este catalizador no tiene una morfología esférica constante, además de que su área superficial es menor que la de los otros catalizadores TiO₂:at%M. Seung Hyun, et al., [43], explica que la modificación de TiO₂ con metales se utiliza porque en algunos casos consigue mejorar la absorción de luz visible, pero la disminución de la energía de banda prohibida no garantiza que vaya a haber una mejora en la actividad fotocatalítica. Esto se atribuye al hecho de que los centros metálicos pueden actuar como centros de recombinación de carga a menos que se optimice la concentración de dopantes metálicos.

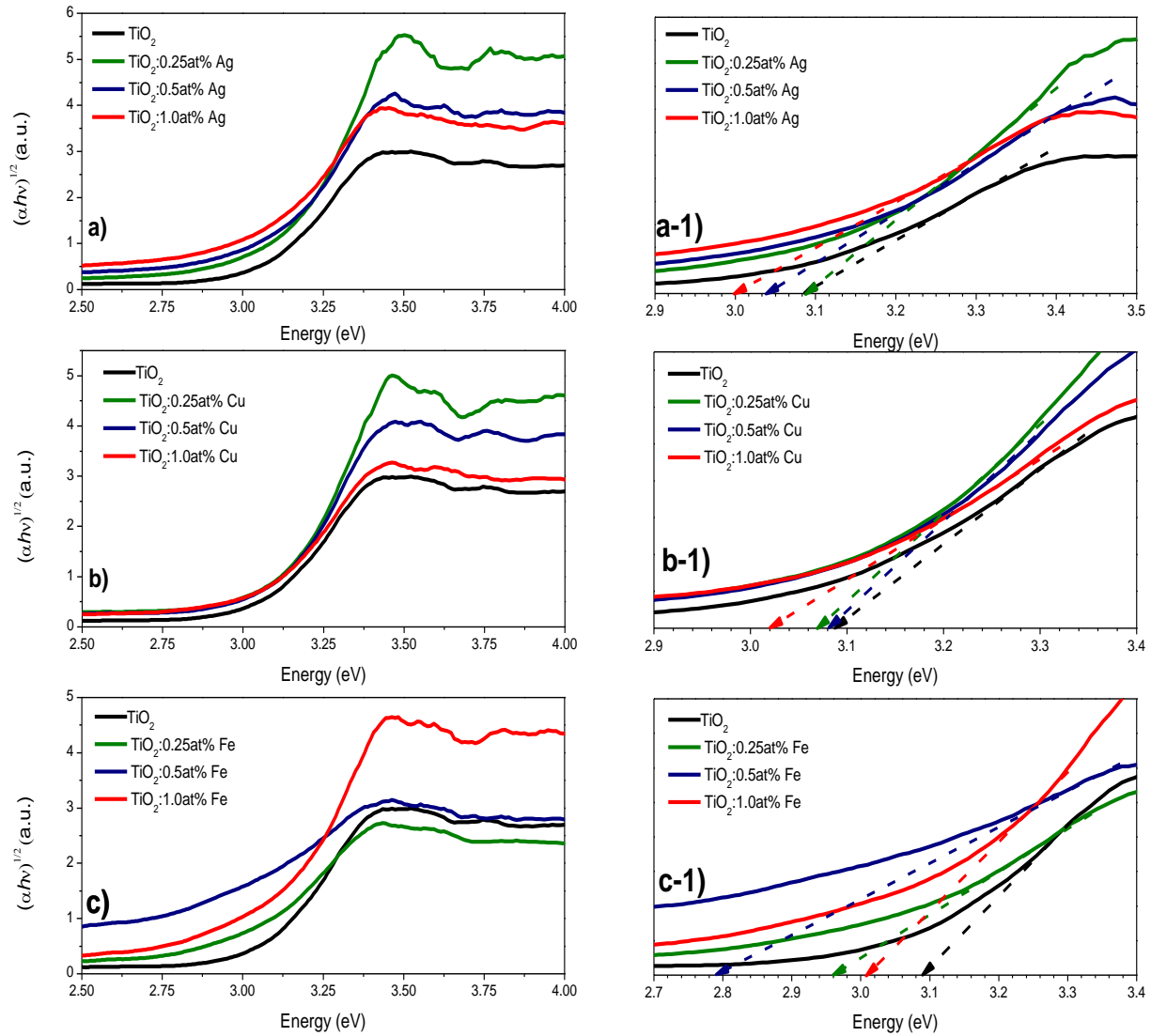


Figura 4.5 Espectros UV-VIS de las microsferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ por técnica sol-gel/solvotermal. a) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$, b) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ y c) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$

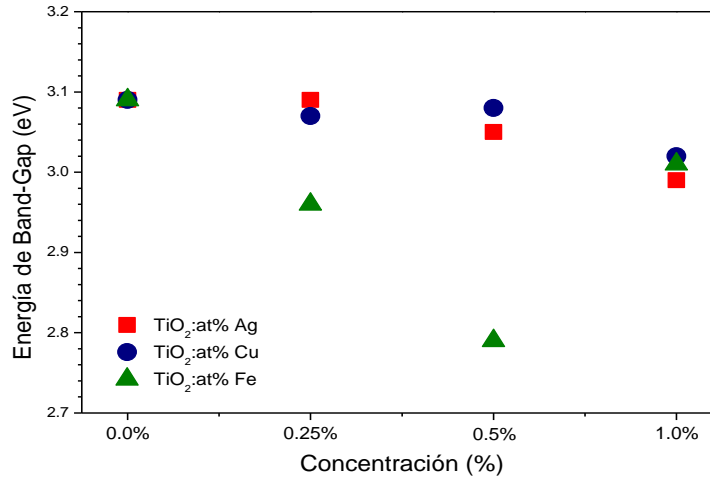


Figura 4.6 Valores de la banda prohibida de los materiales de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$ sintetizados por el método Sol-Gel/Solvotermal

4.5. ÁREA SUPERFICIAL BET

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido se llevó a cabo para analizar el tamaño de poro y el área superficial de los catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%M$, las isotermas se muestran en la Figura 4.7. Todas las isotermas (Fig. 5 A, B, C, D, E, F, G, H, I y J) se pueden clasificar como Tipo IV, según lo reportado por Thommes et al. [93], donde dice que este tipo de isoterma es una característica de los materiales mesoporosos según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. Además, la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ muestra un amplio bucle de histéresis en el rango de presión relativa de 0.6–0.9, lo que indica que se produjo condensación capilar en los mesoporos [19, 93]. El área superficial de los catalizadores se encuentra en un rango de 78.5 a 198.6 m^2g^{-1} , donde la mayor área corresponde al catalizador $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y la menor al catalizador $\text{TiO}_2:1.0\text{at}\%\text{Cu}$. Los resultados de este estudio nos dicen que al aumentar la concentración de dopante del material disminuye su área superficial y aumenta el tamaño de sus poros. Los valores de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro se encuentran en la Figura 4.8. Se encontró que se mejoró el valor de área superficial del TiO_2 puro sintetizado por el método sol-gel/solvotermal, obteniendo un valor de 133.4 m^2g^{-1} , en comparación con $\text{TiO}_2\text{-P25}$, que tiene un valor de 63.34 m^2g^{-1} según lo informado por Tang, et al. [61].

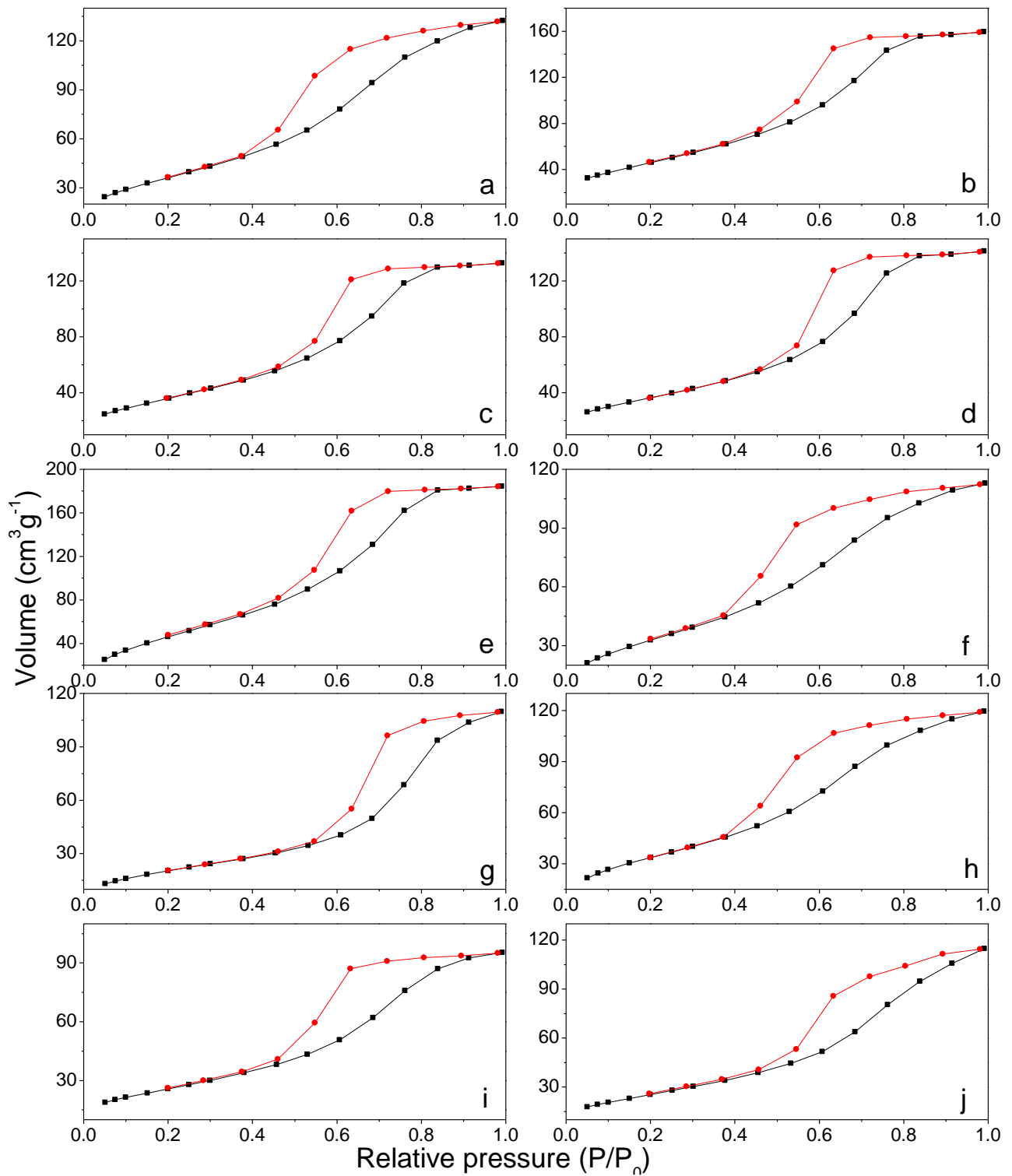


Figura 4.7 Isothermas de adsorción-desorción de N₂. a) TiO₂, b) TiO₂:0.25at%Ag, c) TiO₂:0.5at%Ag, d) TiO₂:1.0at%Ag, e) TiO₂:0.25at%Cu, f) TiO₂:0.5at%Cu, g) TiO₂:1.0at%Cu, h) TiO₂:0.25at%Fe, i) TiO₂:0.5at%Fe and j) TiO₂:1.0at%Fe

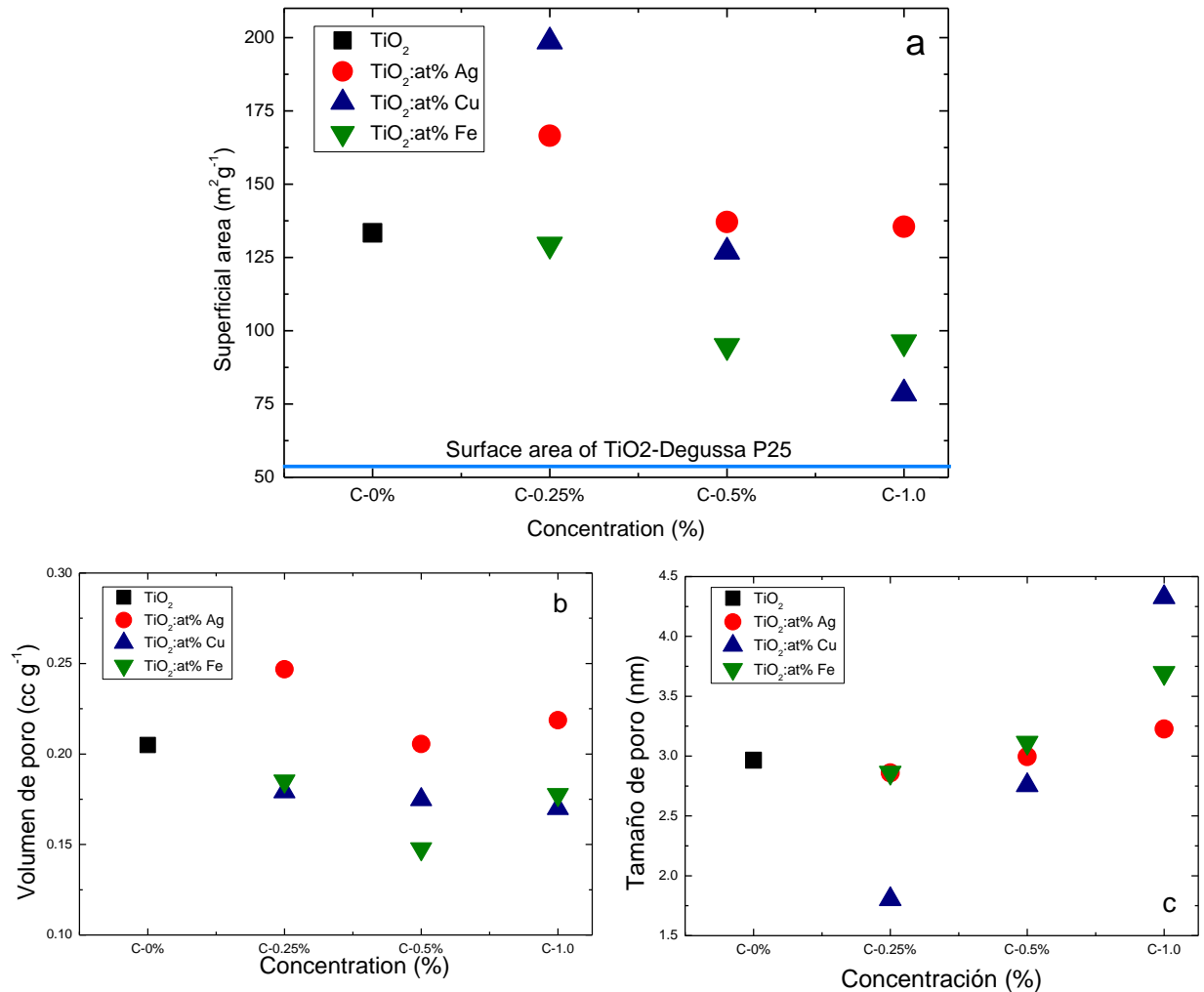


Figura 4.8 Caracterización BET de los materiales de TiO₂:at%M. A) Área superficial, b) Volumen de poro y c) Tamaño de poro

4.6. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las pruebas de cronoamperometría se practicaron con el fin de determinar el funcionamiento de los materiales bajo la iluminación solar, es por ello que los estudios se realizaron bajo la incidencia de una lámpara de Xenón ya que su espectro es muy similar al de la radiación solar. Los resultados de las pruebas de cronoamperometría, muestran que los materiales tienen una diferencia de generación de corriente cuando están bajo iluminación, a cuando se encuentran en obscuridad. Los resultados de que mayor destacan son los de los fotoánodos de TiO₂ modificado con cobre, debido a que en las concentraciones de 0.5 at% y 1.0 at% superan la producción de corriente del fotoánodo de TiO₂ puro.

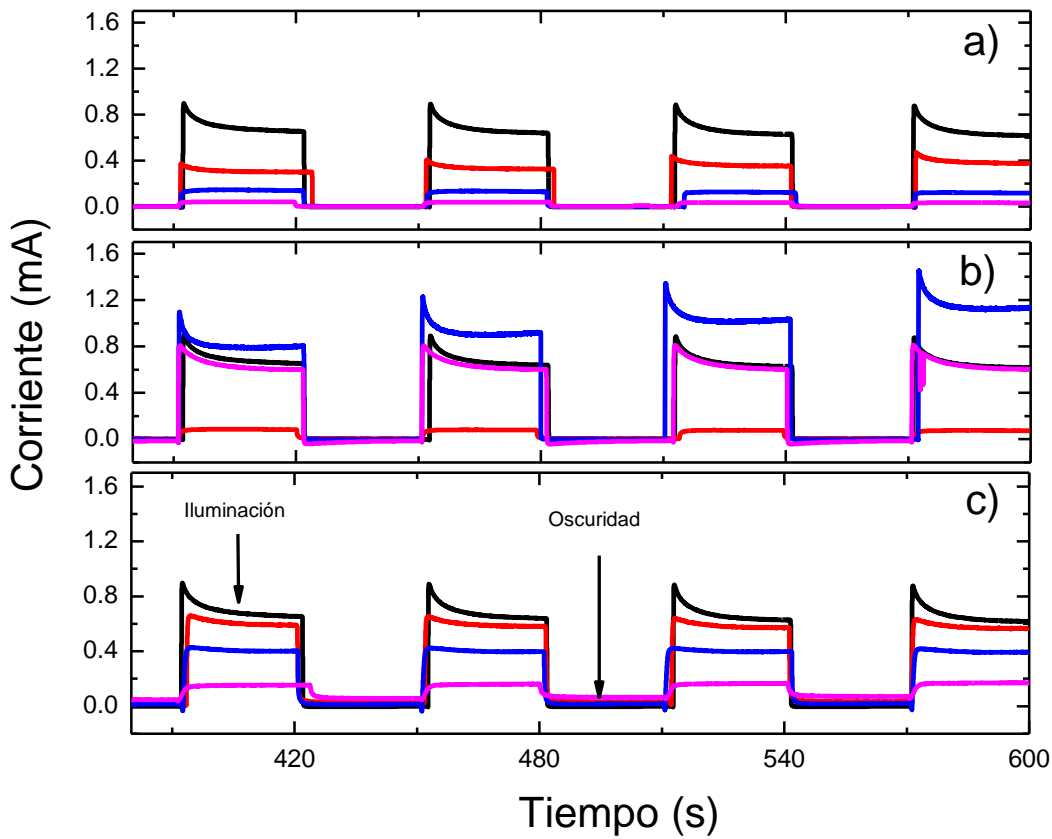


Figura 4.9 Fotocorriente generada durante el experimento de cronoamperometría. A) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$, b) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ y c) $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$. (0 at% (negro), 0.25 at% (rojo), 0.5 at% (azul) y 1.0 at% (rosa)

4.7. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

En la degradación fotocatalítica de los colorantes, es importante medir dos parámetros, que son la eliminación del color y la mineralización del colorante [94]. La Figura 4.10 presenta el efecto de la evaluación de los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{M}$ en la pérdida de color durante el proceso de fotocátalisis del colorante EBT. Durante el tiempo de 180 min de irradiación a 100 W con la lámpara de Xenón, el pico de absorción característico de la solución EBT, a pH 7 es de 530 nm, va decreciendo paulatinamente, por lo que el color de la solución EBT se desvanece. progresivamente lo que se explica como el grupo cromóforo de las moléculas EBT se destruye [76]. La Figura 4.10-a muestra la remoción de color cuando se utilizan catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Ag}$, observándose que la mejor remoción de color se presenta en la concentración de 0.5at%, estos resultados se verifican con los resultados de la mineralización del tinte. Las eficiencias obtenidas por el

catalizador $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Ag}$ fueron 82.1% en remoción de color, 36.2 en remoción de COT y 65.7 en remoción de DQO. La Figura 4.10-b muestra la remoción de color cuando se utilizan catalizadores de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$, lo que demuestra que la eficiencia en la remoción de color disminuye a medida que aumenta la concentración de cobre, por lo que la concentración óptima en la degradación de EBT en condiciones neutras es 0.25at%, estos resultados se verifican con los resultados de la mineralización del tinte. Las eficiencias obtenidas por el catalizador $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ fueron 92% en remoción de color, 60.7 en remoción de COT y 86.7 en remoción de DQO. En la Figura 4.10-c se observa la remoción de color cuando se utilizan los catalizadores $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Fe}$, donde se puede observar que para los catalizadores $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Fe}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$ no existe gran diferencia en eliminación de color durante los primeros 30 minutos, pero después de eso, el catalizador $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$ muestra una eliminación de color más rápida. Por lo tanto, la concentración óptima para la degradación de EBT en condiciones neutras es 0.5 at%, estos resultados se verifican con los resultados de la mineralización del tinte. Comparando los resultados en la remoción de color, los materiales modificados con plata tienen una eficiencia máxima de 82%, con cobre se registró una eficiencia máxima de 92% y los modificados con hierro una eficiencia máxima de 82%. Kansal et al [76]. informaron una eliminación de color del 82 % de la degradación fotocatalítica del tinte EBT utilizando nanopartículas de anatasa de TiO_2 en condiciones de trabajo similares. Mientras Sacco et al [95], reportan una eficiencia del 90% en presencia de luz ultravioleta. Por tanto, se concluye que el TiO_2 modificado con cobre mejora las propiedades fotocatalíticas ya que consigue una eliminación de color de hasta un 92% bajo una iluminación similar a la del sol. Diferentes autores han reportado que en condiciones neutras no existen factores que dificulten el proceso fotocatalítico ya que cuando se realizan ensayos fotocatalíticos en soluciones acuosas básicas (pH 10), la adsorción disminuye por la influencia de los iones Na^+ presentes en la solución colorante; esto se atribuye a la reducción de la adsorción del colorante en la superficie del catalizador [62, 96]. La Tabla 4.1 presenta un resumen de los resultados obtenidos durante la degradación del colorante EBT. Esta tabla muestra que las microesferas $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Ag}$, $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$ reportaron el mejor desempeño en el proceso fotocatalítico.

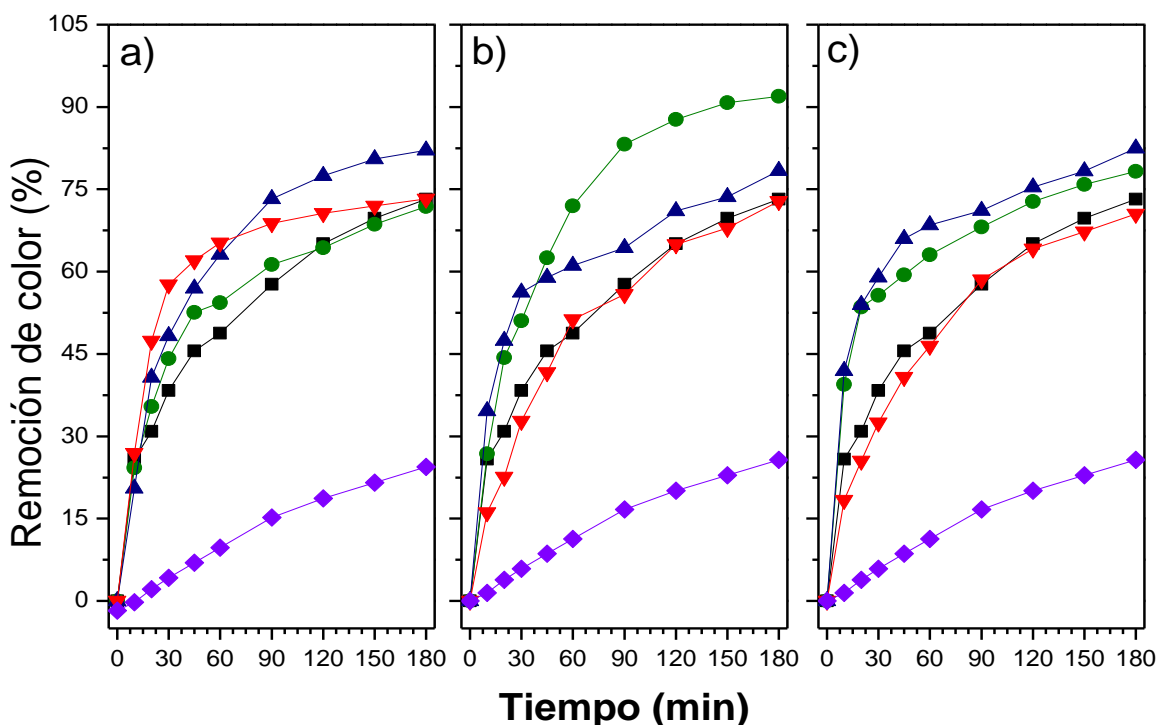


Figura 4.10 Perfil de remoción de color mediante la medición de la absorbancia del muestreo. a) $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Ag}$, b) $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$ y c) $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Fe}$ (Fotólisis (púrpura), TiO_2 puro (negro), 0.25at% (azul), 0.5 at% (verde) y 1.0at% (rojo))

Tabla 4.1 Resumen de resultados de la degradación de EBT a pH 7, utilizando $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{M}$

Parámetros	Fotólisis	$\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{M}$									
		TiO_2 puro	$\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Ag}$			$\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$			$\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Fe}$		
			0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
Remoción de color (%)	25.72	73.22	71.87	82.09	73.28	91.91	78.36	72.80	78.29	82.47	70.54
Remoción de COT (%)	4.96	28.2	16.73	36.22	23.79	60.7	35.4	22.3	42.5	39.1	7.8
Remoción de DQO (%)	5.40	51.7	34.79	65.76	54.79	86.7	73.3	61.7	47.1	79.4	11.4
Constante de velocidad $(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	2.04	10.29	12.81	16.43	17.35	20.21	14.51	11.58	14.35	17.41	9.93
R^2	0.99	0.87	0.91	0.95	0.88	0.97	0.76	0.99	0.71	0.81	0.95
Tiempo de vida media (min)	289	67	54	42	40	34	48	60	48	39	70

4.8. REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES

Para las pruebas de reutilización y estabilidad de catalizadores se seleccionaron tres materiales, los cuales fueron TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\% \text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\% \text{Fe}$, se

seleccionaron estos materiales debido a que se necesita la referencia, el cual es el TiO_2 puro y los dos materiales con mejor efectividad en la remoción de color, remoción de COT y remoción de DQO del colorante EBT. Se descartó el algún material dopado con plata, debido a que el ácido que se utilizó en su síntesis fue diferente al de los otros materiales, así mismo el material con su máximo rendimiento fue muy similar al $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Fe}$. La reutilización de catalizadores se centró en el mejor rendimiento de los catalizadores en la degradación fotocatalítica de EBT que muestran las microesferas de $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$. En las Figuras 4.11 y 4.12 se informa que las tasas de eficiencia de eliminación de color (Figura 4.11) y mineralización (Figura 4.12) de EBT disminuyeron después de cada ciclo de degradación. Esto se atribuye principalmente a la pérdida de material catalizador durante la separación del catalizador ciclo a ciclo. La pérdida de material de las microesferas de TiO_2 , $\text{TiO}_2:0.25\text{at}\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\text{at}\%\text{Fe}$ fue del 7.0%, 11.6% y 9.5%, respectivamente, hasta el último ciclo de reutilización. Estas pérdidas de material se correlacionan con una disminución similar en las tasas de eliminación de color: 17.0%, 16.8% y 13.5% para TiO_2 , $\text{TiO}_2:0.25\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Fe}$, respectivamente, en el último ciclo de reutilización. La pérdida de eficiencia de mineralización de 48.0%, 24.3% y 38.9% para TiO_2 , $\text{TiO}_2:0.25\%\text{Cu}$ y $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Fe}$, respectivamente, después de tres ciclos fue mucho mayor que la observada para la disminución del color. Estos resultados han demostrado que las microesferas de $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{M}$ exhibieron una buena estabilidad y reutilización de los catalizadores hasta el tercer ciclo. Finalmente, el pH de las soluciones de prueba fue de alrededor de 6.0, por lo que existe la posibilidad de que se haya producido una pequeña lixiviación de iones de cobre y hierro durante el proceso de degradación fotocatalítica y que haya contribuido a la pérdida de eficiencia después de cada ciclo de reutilización.

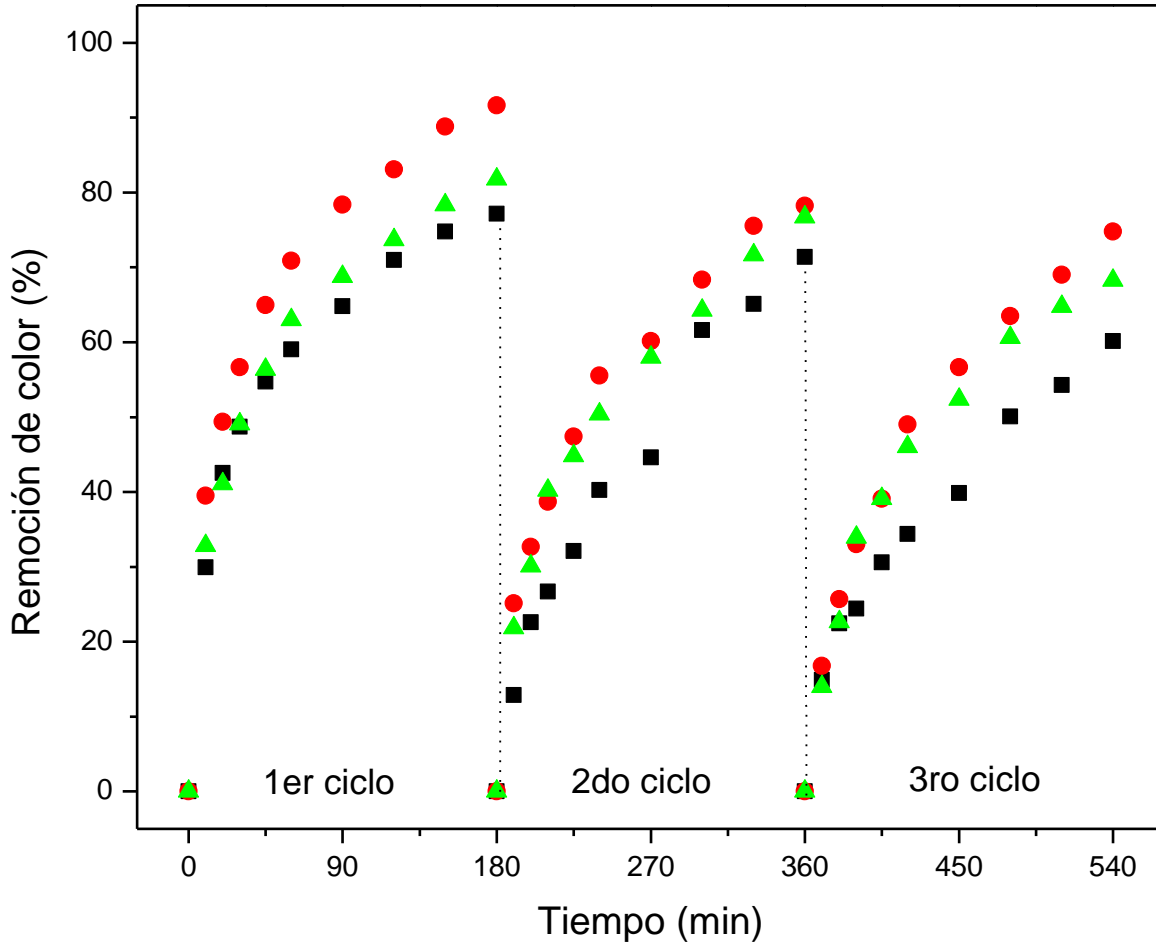


Figura 4.11. Eliminación de color. a) fotocatalisis primer ciclo, b) fotocatalisis segundo ciclo y c) fotocatalisis tercer ciclo. (TiO₂ puro (negro), TiO₂:0.25at%Cu (verde) y TiO₂:0.5at%Fe (rojo))

Table 4.2. pH final de la solución de EBT después de las pruebas de degradación fotocatalítica

Ciclo	TiO ₂	TiO ₂ :0.25at%Cu	TiO ₂ :0.5at%Fe
Primero	5.66	5.36	5.31
Segundo	5.55	5.94	5.55
Tercero	6.01	6.03	5.87

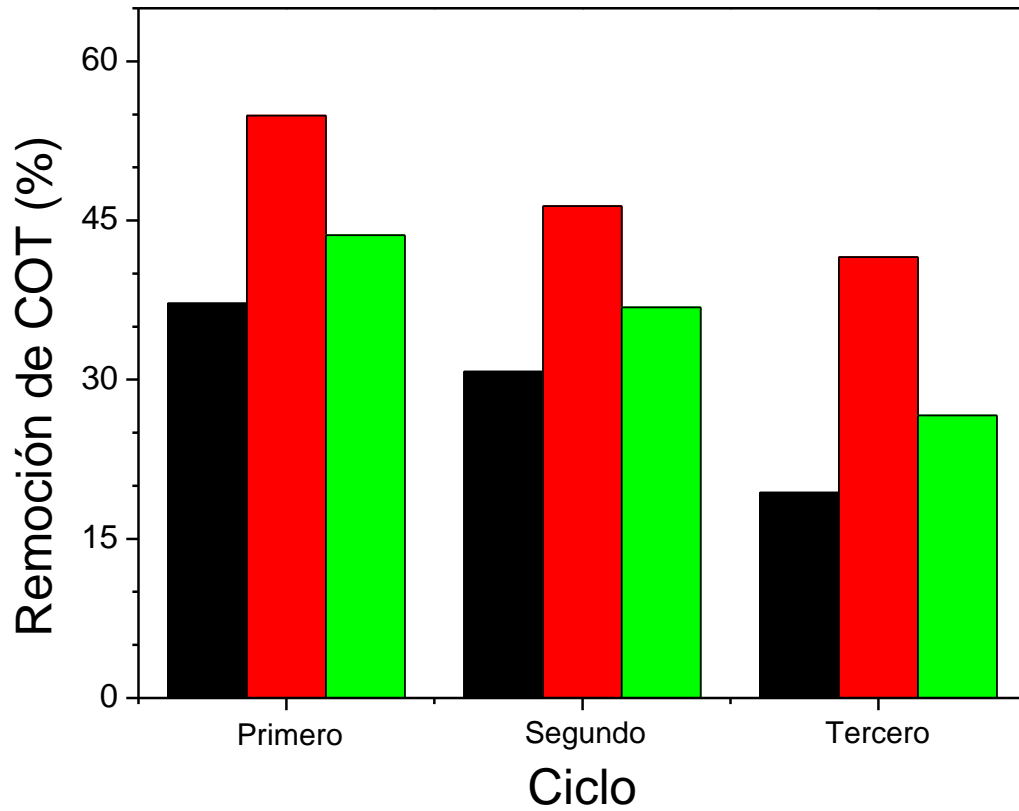


Figura 4.12 Eliminación de TOC de las pruebas de degradación fotocatalítica

CONCLUSIONES

Las microestructuras de TiO₂ dopado con Ag, TiO₂ dopado con Cu y TiO₂ dopado con Fe se sintetizaron con éxito mediante la combinación de métodos de síntesis sol-gel y solvotermal. Los metales de transición Ag, Cu y Fe no influyeron en la transformación de la fase anatasa de TiO₂ ya que los patrones de rayos X para todas las microestructuras de TiO₂ dopadas con metales mostraron la presencia de fase anatasa. Las microestructuras catalíticas mostraron morfología esférica con un tamaño de partícula promedio entre 4 y 8 μm. La energía de banda prohibida disminuyó para todas las microesferas catalíticas de TiO₂ dopadas con metal en comparación con TiO₂, por lo que se observó una actividad fotocatalítica mejorada en el rango de absorción visible. Las microesferas de TiO₂ dopadas con 0.25at%Cu produjeron los rendimientos más altos en la degradación de EBT, como remociones de color (90%), TOC (61%) y DQO (87%), y degradación de tasa constante ($20.21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con $R^2 = 0.97$) a los 180 min. Por lo tanto, este trabajo ha demostrado que el acoplamiento de la técnica sol-gel con el método solvotermal mejoró las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las microestructuras catalíticas de TiO₂ dopadas con metal.

RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que se plantean para complementar los resultados obtenidos dentro del desarrollo de este trabajo son las siguientes:

- Realizar estudio XPS para la identificación del estado químico y la estructura electrónica de los elementos empleados en la elaboración de los materiales de TiO₂ modificado.
- Realizar la caracterización electroquímica de los fotoánodos, realizando un estudio a profundidad de los efectos que tiene los compuestos que contiene la pasta.
- Probar la actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂ sintetizados para la degradación de contaminantes emergentes, como lo pueden ser algún fármaco o un pesticida.
- Realizar un estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂ bajo iluminación de luz solar, para la degradación de colorantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEMARNAT: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. La cuenca los ríos Grijalva y Usumacinta. 8, 18–61 (2002).
2. Sagawe, G., Brandi, R.J., Bahnemann, D., Cassano, A.E.: Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. II: A simplified analysis for flow reactors. *Chem. Eng. Sci.* 58, 2601–2615 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00129-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00129-5).
3. Water scarcity | International Decade for Action “Water for Life” 2005-2015, <https://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>, last accessed 2023/02/04.
4. Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E.: Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 357–363 (2006). <https://doi.org/10.1021/es050991m>.
5. Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B.: A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Sci. Total Environ.* 402, 192–200 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>.
6. Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E.: A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402, 201–216 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>.
7. de Lasa, H., Serrano, B., Salices, M.: Photocatalytic Degradation of Air Borne Pollutants. *Photocatalytic React. Eng.* 149–168 (2005). https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6_8.
8. Carey, J.H., Lawrence, J., Tosine, H.M.: Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16, 697–701 (1976). <https://doi.org/10.1007/BF01685575>.

9. Fernandez, A.M., Guzman, A.M., Vera, E., Rodriguez Paez, J.E.: Photodegradation effect produced by TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coatings obtained by Sol-Gel. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 47, 259–266 (2008).
<https://doi.org/10.3989/cyv.2008.v47.i5.164>.
10. Velázquez-Martínez, S., Silva-Martínez, S., Pineda-Arellano, C.A., Jiménez-González, A., Salgado-Tránsito, I., Morales-Pérez, A.A., Peña-Cruz, M.I.: Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of micro-sized TiO₂ and iron-doped TiO₂, its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 359, 93–101 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.002>.
11. Bhattacharya, S., Gupta, A.B., Gupta, A., Pandey, A.: Introduction to Water Remediation: Importance and Methods. *Energy, Environ. Sustain.* 3–8 (2018).
https://doi.org/10.1007/978-981-10-7551-3_1.
12. Volz, U., Beirne, J., Preudhomme, N.A., Fenton, A., Mazzacurati, E., Renzhi, N., Stampe, J.: Climate Change and Sovereign Risk. *SOAS Cent. Sustain. Financ.* 133 (2020).
13. R Ananthashankar, A.G.: Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 05, 1–18 (2013).
<https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.
14. Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H.H., Guo, W., Ng, H.Y., Taherzadeh, M.J.: A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered.* 12, 70–87 (2021).
<https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>.
15. Ovcharov, M.L., Mishura, A.M., Mikhalyova, E.A., Granchak, V.M.: Materials Science in Semiconductor Processing Photochemical formation of bimetallic composite meso-TiO₂ / Ag / Cu with superb photocatalytic activity in CO oxidation reaction. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 111, 104985 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104985>.

16. Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P.: A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese J. Catal.* 43, 178–214 (2022). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4).
17. Xie, J., Shevlin, S.A., Ruan, Q., Moniz, S.J.A., Liu, Y., Liu, X., Li, Y., Lau, C.C., Guo, Z.X., Tang, J.: Efficient visible light-driven water oxidation and proton reduction by an ordered covalent triazine-based framework. *Energy Environ. Sci.* 11, 1617–1624 (2018). <https://doi.org/10.1039/c7ee02981k>.
18. Wei, Z., Liu, J., Shangguan, W.: A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production. *Chinese J. Catal.* 41, 1440–1450 (2020). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63448-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63448-0).
19. Hasija, V., Nguyen, V.H., Kumar, A., Raizada, P., Krishnan, V., Khan, A.A.P., Singh, P., Lichtfouse, E., Wang, C., Thi Huong, P.: Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation: A review. *J. Hazard. Mater.* 413, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125324>.
20. Si, W., Yang, Z., Wang, X., Lv, Q., Zhao, F., Li, X., He, J., Long, Y., Gao, J., Huang, C.: Fe,N-Codoped Graphdiyne Displaying Efficient Oxygen Reduction Reaction Activity. *ChemSusChem.* 12, 173–178 (2019). <https://doi.org/10.1002/cssc.201802170>.
21. Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., Ye, J.: Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Adv. Mater.* 24, 229–251 (2012). <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.
22. Pasternak, S., Paz, Y.: On the similarity and dissimilarity between photocatalytic water splitting and photocatalytic degradation of pollutants. *ChemPhysChem.* 14, 2059–2070 (2013). <https://doi.org/10.1002/cphc.201300247>.
23. Klara, P., dela Rosa, F.M., Kovačić, M., Kušić, H., Štangar, U.L., Fresno, F., Dionysiou, D.D., Bozic, A.L.: Recent achievements in development of TiO₂-based

composite photocatalytic materials for solar driven water purification and water splitting. *Materials (Basel)*. 13, (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13061338>.

24. Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S., Esplugas, S.: Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catal. Today*. 76, 177–188 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00217-1).
25. Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D.: Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Environ. Manage.* 80, 99–106 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.09.002>.
26. Gaya, U.I., Abdullah, A.H.: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1–12 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
27. Kogo, K., Yoneyama, H., Tamura, H.: Photocatalytic oxidation of cyanide on platinized TiO₂. *J. Phys. Chem.* 84, 1705–1710 (1980). <https://doi.org/10.1021/j100450a008>.
28. Serpone, N.: Heterogeneous photocatalysis and prospects of TiO₂-based photocatalytic DeNO_xing the atmospheric environment. *Catalysts*. 8, (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8110553>.
29. Maignan, A., Hardy, V., Hébert, S., Drillon, M., Lees, M.R., Petrenko, O., Paul, D.M.K., Khomskii, D.: Quantum tunneling of the magnetization in the Ising chain compound Ca₃Co₂O₆. *J. Mater. Chem.* 14, 1231–1234 (2004). <https://doi.org/10.1039/b316717h>.
30. Finčur, N., Merkulov, D.Š., Putnik, P., Despotović, V., Banić, N., Lazarević, M., Četojević-Simin, D., Agbaba, J., Abramović, B.: Environmental photocatalytic degradation of antidepressants with solar radiation: Kinetics, mineralization, and toxicity. *Nanomaterials*. 11, 1–14 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11030632>.

31. Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., Kubiak, C.P.: Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63, 541–569 (2012). <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>.
32. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Ruan, R.: Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Clean. Prod.* 268, 121725 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
33. Wang, J., Guo, Y., Gao, J., Jin, X., Wang, Z., Wang, B., Li, K., Li, Y.: Detection and comparison of reactive oxygen species (ROS) generated by chlorophyllin metal (Fe, Mg and Cu) complexes under ultrasonic and visible-light irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 18, 1028–1034 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.006>.
34. Youn, N.K., Heo, J.E., Joo, O.S., Lee, H., Kim, J., Min, B.K.: The effect of dissolved oxygen on the 1,4-dioxane degradation with TiO₂ and Au-TiO₂ photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* 177, 216–221 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.020>.
35. Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A.: Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92, 311–330 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>.
36. Li, Y., Zhang, P., Zhang, J., Zhang, H., Ai, T., Zhao, Z.: Photocatalytic performance of Fe doped TiO₂ on the surface of carbon fiber. *Opt. Mater. (Amst.)* 133, 112970 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112970>.
37. Anucha, C.B., Altin, I., Bacaksiz, E., Stathopoulos, V.N.: Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies. *Chem. Eng. J. Adv.* 10, 100262 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100262>.

38. Ge, M., Hu, Z., Wei, J., He, Q., He, Z.: Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives. *J. Alloys Compd.* 888, 161625 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161625>.
39. Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Ramana Reddy, M. V., Sayanna, R.: Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films. *Opt. Mater. (Amst)*. 108, 110401 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110401>.
40. Gutierrez-Mata, A.G., Velazquez-Martínez, S., Álvarez-Gallegos, A., Ahmadi, M., Hernández-Pérez, J.A., Ghanbari, F., Silva-Martínez, S.: Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. *Int. J. Photoenergy*. 2017, (2017).
<https://doi.org/10.1155/2017/8528063>.
41. Domínguez-espíndola, R.B., Bruguera-casamada, C., Silva-martínez, S.: Separation and Purification Technology Photoelectrocatalytic inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using an Ag- decorated TiO₂ photoanode. *Sep. Purif. Technol.* 208, 83–91 (2019).
42. Akira Fujishima, Tata N. Rao, D.A.T.: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C-photochemistry Rev.* 1, 1–21 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
43. Weon, S., He, F., Choi, W.: Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: Visible light utilization and catalyst deactivation. *Environ. Sci. Nano*. 6, 3185–3214 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c9en00891h>.
44. Renugadevi, R., Venkatachalam, T., Narayanasamy, R., Dinesh Kirupha, S.: Preparation of Co doped TiO₂ nano thin films by Sol Gel technique and photocatalytic studies of prepared films in tannery effluent. *Optik (Stuttg)*. 127, 10127–10134 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.07.090>.

45. Razali, M.H., Fauzi, A., Noor, M., Yusoff, M., Science, E., Kampus, K., No, K.B.: Co²⁺ doped TiO₂ Nanotubes Visible Light Photocatalyst Synthesized by Hydrothermal Method for Methyl Orange Degradation. *Int. Res. J. Eng. Technol.* 2, 92–96 (2015).
46. Eom, H., Jung, J.Y., Shin, Y., Kim, S., Choi, J.H., Lee, E., Jeong, J.H., Park, I.: Strong localized surface plasmon resonance effects of Ag/TiO₂ core-shell nanowire arrays in UV and visible light for photocatalytic activity. *Nanoscale.* 6, 226–234 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3nr04388f>.
47. Zhang, H., Wang, G., Chen, D., Lv, X., Li, J.: CM08_20_6543_6549_Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag–TiO₂ Nanocomposites via Reduction_Oxidation of Ag.pdf. 6543–6549 (2008).
48. Kaur, Y., Jasrotia, T., Kumar, R., Chaudhary, G.R., Chaudhary, S.: Adsorptive removal of eriochrome black T (EBT) dye by using surface active low cost zinc oxide nanoparticles: A comparative overview. *Chemosphere.* 278, 130366 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130366>.
49. Zhang, X., Li, J., Wang, X., Wang, Y., Hang, R., Huang, X., Tang, B., Chu, P.K.: Effects of copper nanoparticles in porous TiO₂ coatings on bacterial resistance and cytocompatibility of osteoblasts and endothelial cells. *Mater. Sci. Eng. C.* 82, 110–120 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.061>.
50. Tauster, S.J., Fung, S.C., Garten, R.L.: Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170–175 (1978). <https://doi.org/10.1021/ja00469a029>.
51. Chakhtouna, H., Benzaid, H., Zari, N., Qaiss, A. el kacem, Bouhfid, R.: Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 44638–44666 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14996-y>.
52. Noreen, Z., Khalid, N.R., Abbasi, R., Javed, S., Ahmad, I., Bokhari, H.: Visible light sensitive Ag/TiO₂/graphene composite as a potential coating material for control

- of *Campylobacter jejuni*. *Mater. Sci. Eng. C.* 98, 125–133 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.087>.
53. Din, M.I., Khalid, R., Hussain, Z.: Minireview: Silver-Doped Titanium Dioxide and Silver-Doped Zinc Oxide Photocatalysts. *Anal. Lett.* 51, 892–907 (2018).
<https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1363770>.
 54. Furube, A., Hashimoto, S.: Insight into plasmonic hot-electron transfer and plasmon molecular drive: new dimensions in energy conversion and nanofabrication. *NPG Asia Mater.* 9, e454 (2017).
<https://doi.org/10.1038/am.2017.191>.
 55. Marcin Janczarek and Ewa Kowalska: On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative. *Catalysts.* 317, (2017).
<https://doi.org/10.3390/catal7110317>.
 56. Yan, H., Zhao, T., Li, X., Hun, C.: Synthesis of Cu-doped nano-TiO₂ by detonation method. *Ceram. Int.* 1–8 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.046>.
 57. Xin, B., Wang, P., Ding, D., Liu, J., Ren, Z., Fu, H.: Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. 254, 2569–2574 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.002>.
 58. Sreekantan, S., Mohd, S., Wei, C., Wah, T.: Materials Science in Semiconductor Processing Copper-incorporated titania nanotubes for effective lead ion removal. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, 620–631 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.034>.
 59. Shu-Xin, W., Zhi, M., Yong-Ning, Q., Fei, H., Li Shan, J., & Yan-Jun, Z.: XPS study of Copper doping TiO₂ photocatalyst. *Acta Physico-Chimica Sin.* 19, 967–969 (2003).
 60. Rajni, T.R.K.S.: Synthesis and analysing the structural , optical , morphological , photocatalytic and magnetic properties of - TiO₂ and doped (Ni and Cu) - TiO₂ nanoparticles by sol – gel technique. *Appl. Phys. A.* 1–11 (2019).

<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2581-1>.

61. Tang, J. jun, Chen, Y. qing, Li, S. feng, Xie, W. ping: Degradation of terbuthylazine by Fe/TiO₂ with visible-light-driven photo-Fenton catalytic activity. *J. Indian Chem. Soc.* 99, 100583 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100583>.
62. Esther, M., Preethi, L., Priya, J.A., Thiriveni, S.: Solar light driven degradation of eriochrome black T by photocatalysis. *IOSR J. Appl. Chem. Ver. II.* 8, 55–62 (2015). <https://doi.org/10.9790/5736-08225562>.
63. Parashar, M., Shukla, V.K., Singh, R.: Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, 3729–3749 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
64. Collinson, M.M., Wang, H., Makote, R., Khramov, A.: The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol – gel derived silicate films in solution. 519, 65–71 (2002).
65. Isley, S.L., Penn, R.L.: Titanium Dioxide Nanoparticles : Effect of Sol - Gel pH on Phase Composition , Particle Size , and Particle Growth Mechanism. 4469–4474 (2008).
66. Gupta, S.M., Tripathi, M.: A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. 10, (2012). <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0155-y>.
67. Verma, R., Mantri, B., Ramphal, Srivastava, A.K.: Shape control synthesis, characterizations, mechanisms and optical properties of large scaled metal oxide nanostructures of ZnO and TiO₂. *Adv. Mater. Lett.* 6, 324–333 (2015). <https://doi.org/10.5185/amlett.2015.5661>.
68. Vijayalakshmi, R., Rajendran, V.: Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods. 4, 1183–1190 (2012).
69. Yoldas, B.E.: Monolithic glass formation by chemical polymerization. *J. Mater. Sci.* 14, 1843–1849 (1979). <https://doi.org/doi:10.1007/bf00551023>.

70. Santos, L., Fortunato, E., Pereira, L.: Engineering of metal oxide nanoparticles - Applications in electrochemical devices. (2015).
71. Yoshimura, M., Byrappa, K.: Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. *J. Mater. Sci.* 43, 2085–2103 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1853-x>.
72. Velázquez-Martínez, S., Silva-Martínez, S., Jiménez-González, A.E., Maldonado Álvarez, A.: Synthesis of Mesoporous TiO₂ Spheres via the Solvothermal Process and Its Application in the Development of DSSC. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/9504198>.
73. Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., Martins, R.: Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. (2019). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3>.
74. Barka, N., Abdennouri, M., Makhfouk, M.E.L.: Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 320–326 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.004>.
75. Zeydouni, G., Kianizadeh, M., Omid Khaniabadi, Y., Nourmoradi, H., Esmaili, S., Mohammadi, M.J., Rashidi, R.: Eriochrome black-T removal from aqueous environment by surfactant modified clay: equilibrium, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Toxin Rev.* 38, 307–317 (2019). <https://doi.org/10.1080/15569543.2018.1455214>.
76. Kansal, S.K., Sood, S., Umar, A., Mehta, S.K.: Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO₂ nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 581, 392–397 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.069>.
77. Kansal, S.K., Mani, Kumar, H., Umar, A., Deng, W.: Facile growth and characterization of TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of 2,3-dichlorophenol: Experimental optimization and comparison with commercial TiO₂.

- J. Nanosci. Nanotechnol. 13, 4172–4177 (2013).
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7218>.
78. Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D., Ciambelli, P.: Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 170–171, 153–161 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.039>.
 79. Jiménez González, A.E., Gelover Santiago, S.: Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol-gel technique. *Semicond. Sci. Technol.* 22, 709–716 (2007). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/006>.
 80. Domínguez-Espíndola, R.B., Bruguera-Casamada, C., Silva-Martínez, S., Araujo, R.M., Brillas, E., Sirés, I.: Photoelectrocatalytic inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using an Ag-decorated TiO₂ photoanode. *Sep. Purif. Technol.* 208, 83–91 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.005>.
 81. Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Ramana Reddy, M.V., Sayanna, R.: Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by sol-gel spin coating. *Surfaces and Interfaces.* 17, 100368 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100368>.
 82. Solanki, K., Parmar, D., Savaliya, C., Kumar, S., Jethva, S.: Surface morphology and optical properties of sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles: Effect of Co, Pd and Ni-doping. *Mater. Today Proc.* 50, 2576–2580 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.182>.
 83. Estrada-Flores, S., Martínez-Luévanos, A., Perez-Berumen, C.M., García-Cerda, L.A., Flores-Guía, T.E.: Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 59, 209–218 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.10.003>.
 84. Singla, P., Sharma, M., Pandey, O.P., Singh, K.: Photocatalytic degradation of azo dyes using Zn-doped and undoped TiO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. A Mater. Sci.*

- Process. 116, 371–378 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8135-z>.
85. Lu, X., Li, M., Hoang, S., Suib, S.L., Gao, P.X.: Solvent effects on the heterogeneous growth of TiO₂ nanostructure arrays by solvothermal synthesis. *Catal. Today*. 360, 275–283 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.044>.
 86. Sahu, K., Dhonde, M., Murty, V.V.S.: Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cell with improved open-circuit voltage. *Int. J. Energy Res.* 45, 5423–5432 (2021). <https://doi.org/10.1002/er.6169>.
 87. Raguram, T., Rajni, K.S.: Effects of varying the soaking duration of Eosin Blue sensitized TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Optik (Stuttg)*. 204, 164169 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164169>.
 88. Raguram, T., Rajni, K.S.: Synthesis and characterisation of Cu - Doped TiO₂ nanoparticles for DSSC and photocatalytic applications. *Int. J. Hydrogen Energy*. 47, 4674–4689 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.113>.
 89. Chanda, A., Rout, K., Vasundhara, M., Joshi, S.R., Singh, J.: Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *RSC Adv.* 8, 10939–10947 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra00626a>.
 90. Nguyen Thi Thu, T., Nguyen Thi, N., Tran Quang, V., Nguyen Hong, K., Nguyen Minh, T., Le Thi Hoai, N.: Synthesis, characterisation, and effect of pH on degradation of dyes of copper-doped TiO₂. *J. Exp. Nanosci.* 11, 226–238 (2016). <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1053541>.
 91. Huang, W., Lin, C., Huang, T., Chang, C., Haw, C., Sheu, H., Chen, S., Dong, C., Hwang, B.J., Su, W., Chen, C.: Mechanistic study for enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen by Fe(III) doped TiO₂ hollow submicrospheres. *Appl. Surf. Sci.* 155634 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155634>.
 92. Zhu, Q., Liu, N., Ma, Q., Sharma, A., Nagai, D., Sun, X., Zhang, C., Yang, Y.: Sol-gel/hydrothermal two-step synthesis strategy for promoting Ag species–modified TiO₂-based composite activity toward H₂ evolution under solar light. *Mater. Today*

- Energy. 20, 100648 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100648>.
93. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069 (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
94. Waghchaure, R.H., Adole, V.A., Jagdale, B.S.: Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorg. Chem. Commun.* 143, 109764 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>.
95. Sacco, O., Mancuso, A., Venditto, V., Pragliola, S., Vaiano, V.: Behavior of N-Doped TiO₂ and N-Doped ZnO in Photocatalytic Azo Dye Degradation under UV and Visible Light Irradiation: A Preliminary Investigation. *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 1208. 12, 1208 (2022). <https://doi.org/10.3390/CATAL12101208>.
96. Rathika, S., Raghavan, P.: Adsorption kinetics for the removal of harmful EBT dye by polyvinyl palmitate as effective adsorbents. *Mater. Today Proc.* 46, 3756–3764 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.015>.

ANEXOS

Anexo A - Base de datos del ICDD para estructura de Rutilo TiO₂ (XRD)

01-071-6411

Jul 15, 2016 5:42 PM (S2-Ranger)

Status: Deleted **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ti O₂
Empirical Formula: O₂ Ti **Weight %:** O40.06 Ti59.94 **Atomic %:** O66.67 Ti33.33 **ANX:** AX2
Compound Name: Titanium Oxide **Mineral Name:** Rutile, syn

Radiation: CuK α : 1.5406Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **Wc:** 3.55

SYS: Tetragonal **SPGR:** P42/mnm (136)
Author's Cell [AuthCell a: 4.5929(5)Å AuthCell c: 2.9591(3)Å AuthCell Vol: 62.42Å³ AuthCell Z: 2.00
AuthCell MolVol: 31.21] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.644]
Density [Dcalc: 4.251g/cm³ Dstruc: 4.25g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0001, 31)
Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.04

Space Group: P42/mnm (136) **Molecular Weight:** 79.90
Crystal Data [XtlCell a: 4.593Å XtlCell b: 4.593Å XtlCell c: 2.959Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 62.42Å³ XtlCell Z: 2.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.644 a/b: 1.000 c/b: 0.644]
Reduced Cell [RedCell a: 2.959Å RedCell b: 4.593Å RedCell c: 4.593Å RedCell : 90.00°
RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 62.42Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: IP6.00 **Prototype Structure:** Ti O₂ **Prototype Structure (Alpha Order):** O₂ Ti
LPF Prototype Structure: Ti O₂,IP6,136 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O₂ Ti,IP6,136

Subfile(s): Metals & Alloys, Pigment/Dye, Common Phase, Forensic, Inorganic, Pharmaceutical (Excipient), Mineral Related
(Mineral , Synthetic), ICSD Pattern

Entry Date: 11/09/2004 **Last Modification Date:** 01/17/2013 **Cross-Ref PDF #'s:** 01-089-4202 (Alternate)

References

Type	DOI	Reference
Primary Reference Structure		Calculated from ICSD using POWD-12+. "The structures of anatase and rutile". Cromer, D.T., Herrington, K. J. Am. Chem. Soc. 77, 4708 (1955).

Database Comments: ANX: AX2. Delete duplicate: Delete: ICSD 2008/1 version removed this collection code. See PDF 01-089-4202 SK 1/09. ICSD Collection Code: 77695. Calculated Pattern Original Remarks: ICSD entry Z77695 is filename FIZZ77695. Wyckoff Sequence: f a (P42/MNM). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (41) - 01-071-6411 (Phase: RUT) Intensity) - Cu K α 1.5406Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
27.4402	3.247670	999	1	1	0		76.5323	1.243760	14	2	0	2		113.9757	0.918580	1	4	3	0	
36.0772	2.487820	423	1	0	1		79.8257	1.200520	7	2	1	2		116.2411	0.907107	14	4	0	2	
39.1964	2.296450	65	2	0	0		82.3471	1.170030	26	3	2	1		117.5552	0.900742	16	5	1	0	
41.2386	2.187320	162	1	1	1		84.2649	1.148220	17	4	0	0		120.0638	0.889157	30	2	1	3	
44.0502	2.054010	58	2	1	0		87.4966	1.113940	6	4	1	0		122.8110	0.877283	29	4	3	1	
54.3233	1.687380	440	2	1	1		89.5483	1.093660	39	2	2	2		123.6870	0.873668	21	3	3	2	
56.6350	1.623840	128	2	2	0		90.7200	1.082560	21	3	3	0		126.7358	0.861704	1	5	1	1	
62.7474	1.479550	58	0	0	2		95.2694	1.042520	35	4	1	1		129.1510	0.852880	1	5	2	0	
64.0582	1.452400	58	3	1	0		96.0054	1.036470	27	3	1	2		131.8487	0.843673	18	4	2	2	
65.5153	1.423580	4	2	2	1		97.1858	1.027000	15	4	2	0		136.5505	0.829174	20	3	0	3	
69.0106	1.359760	136	3	0	1		98.5162	1.016660	1	3	3	1		140.0753	0.819519	37	5	2	1	
69.7935	1.346410	67	1	1	2		105.1058	0.970230	3	4	2	1		141.4653	0.815984	2	3	1	3	
72.4258	1.303820	7	3	1	1		106.0185	0.964378	10	1	0	3		143.1421	0.811918	5	4	4	0	
74.4133	1.273840	1	3	2	0		109.4025	0.943797	3	1	1	3								

Anexo B - Base de datos del ICDD para estructura de Anatasa TiO₂ (XRD)

00-021-1272

Jul 15, 2016 5:40 PM (S2-Ranger)

Status: Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: TiO₂
 Empirical Formula: O₂Ti Weight %: O40.06 Ti59.94 Atomic %: O66.67 Ti33.33
 Compound Name: Titanium Oxide Mineral Name: Anatase, syn

h.c.: 3.3

SYS: Tetragonal SPGR: I41/amd (141)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.785Å AuthCell c: 9.5139Å AuthCell Vol: 136.31Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 34.08] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.513] Density [Dcalc: 3.893g/cm³]
 SS/FOM: F(30) = 74.5(0.0115, 35) Temp: 298.000K (Author provided temperature)

Space Group: I41/amd (141) Molecular Weight: 79.90
 Crystal Data [XiiCell a: 3.785Å XiiCell b: 3.785Å XiiCell c: 9.514Å XiiCell : 90.00° XiiCell : 90.00°
 XiiCell : 90.00° XiiCell Vol: 136.31Å³ XiiCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.514 a/b: 1.000 c/b: 2.514]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.785Å RedCell b: 3.785Å RedCell c: 5.458Å RedCell : 110.29°
 RedCell : 110.29° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 68.16Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: II12.00 Prototype Structure: TiO₂ Prototype Structure (Alpha Order): O₂Ti
 LPF Prototype Structure: TiO₂,II12,141 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O₂Ti,II12,141

Subfile(s): Mineral Related (Mineral, Synthetic), Common Phase, Forensic, Metals & Alloys, Pigment/Dye, Educational Pattern,
 Inorganic, NBS Pattern, Pharmaceutical (Excipient), Primary Pattern

Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-0562 (Deleted), 01-071-1166 (Alternate), 04-001-7641, 04-002-2678, 04-002-2750, 04-002-2751,
 04-002-8296, 04-006-1918, 04-006-9240, 04-007-0701

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 7, 82 (1969).

Additional Patterns: See PDF 01-071-1166. Validated by calculated pattern. Color: Colorless. General
 Comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota,
 USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.

Database Comments: Polymorphism/Phase Transition: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to
 rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Sample Source or Locality: Sample obtained from National
 Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit
 Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (3θ) - 00-021-1272 (Phase Shift Intensity) - Cu Kα 1.54086Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
25.2806	3.520000	100	1	0	1		76.0173	1.250900	4	3	0	1		112.8361	0.924600	<2	3	0	7	
36.9459	2.431000	10	1	0	3		80.7249	1.189400	<2	0	0	8		113.8569	0.919200	2	3	2	5	
37.8002	2.378000	20	0	0	4		82.1361	1.172500	2	3	0	3		114.9041	0.913800	2	4	1	1	
38.5750	2.332000	10	1	1	2		82.6594	1.166400	6	2	2	4		118.4341	0.896600	4	2	1	9	
48.0487	1.892000	35	2	0	0		83.1465	1.160800	4	3	1	2		120.0989	0.889000	2	2	2	8	
53.8897	1.699900	20	1	0	5		93.2174	1.060000	2	2	1	7		121.7200	0.881900	<2	4	1	3	
55.0602	1.666500	20	2	1	1		94.1783	1.051700	4	3	0	5		122.3307	0.879300	2	4	0	4	
62.1190	1.493000	4	2	1	3		95.1394	1.043600	4	3	2	1		131.0290	0.846400	2	4	2	0	
62.6884	1.480800	14	2	0	4		98.3152	1.018200	2	1	0	9		135.9910	0.830800	<2	3	2	7	
68.7601	1.364100	6	1	1	6		99.8007	1.007000	2	2	0	8		137.3839	0.826800	4	4	1	5	
70.3087	1.337800	6	2	2	0		101.2175	0.996700	2	3	2	3		143.8785	0.810200	2	3	0	9	
74.0289	1.279500	<2	1	0	7		107.4437	0.955500	4	3	1	6		150.0282	0.797400	4	4	2	4	
75.0294	1.264900	10	2	1	5		108.9585	0.946400	4	4	0	0		152.6219	0.792800	2	0	0	12	



Instrumentación y Servicio en Analítica S.A. de C.V.

Otorga la presente constancia a:

AMANDA RODRÍGUEZ ÁLVAREZ

Por haber participado en la familiarización del Analizador de Carbón Orgánico Total modelo TOC-L CSN con Automuestreador modelo ASI-L Y Software TOC CONTROL-L

Dado del 23 al 24 de Noviembre del 2021.
Aguascalientes, México.

Gabriel Ruiz
Ingeniero de Servicio

Patricia Solís
Dirección General



Instrumentación y Servicio en Analítica S.A. de C.V.

Otorga la presente constancia a:

Amanda Rodríguez Álvarez

Por haber participado en la familiarización del Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución modelo LC-2030C 3D Plus, de la línea Prominence i, marca SHIMADZU.

Dado del 24 al 25 de Noviembre del 2021, con duración de 13 horas.
CIO Aguascalientes, Aguascalientes


Karen Cruz
Ingeniero de Soporte


Patricia Solís
Dirección General

Anexo E - Constancia de capacitación equipo de fisorción



nanociencias
de México

Nano Ciencias de México, S.A de C.V

Otorga el presente reconocimiento a:

C. Amanda Rodríguez Álvarez

Por su asistencia al curso

“Curso teórico-práctico de adsorción de gas a baja presión ”

Claudia Espinoza

M. En C. Claudia Verónica Espinoza Silva
Especialista en Soporte de Aplicaciones

Lugar: Centro de Investigaciones en Óptica,
A.C. (CIO)

Fecha: del 8 al 10 de noviembre de 2021.

Duración: 11 horas.

Anexo F - Curso corto: "Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de materiales tipo perovskita bidimensional"



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



A quien corresponde:

Por medio de la presente se hace constar que según información que obra en poder de la Dirección de Formación Académica, la C.

AMANDA RODRÍGUEZ ÁLVAREZ

participó el curso corto: "Fabricación de dispositivos fotovoltaicos de materiales tipo perovskita bidimensional." impartido por el Dr. Jesús Rodríguez Romero, el cual se llevó a cabo en línea el 28 de Mayo del año en curso, con una duración de 5 horas.

Para los fines que a la interesada convengan, se extiende la presente el día dos del mes de junio del 2021.



ATENTAMENTE,


DR. RAÚL ALFONSO VÁZQUEZ NAVA
DIRECTOR DE FORMACIÓN ACADÉMICA

RAVN/mzt*/lmm
DFA-SE-21-213

Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, CP. 37150, León, Gto., México.
Tel: (477) 441 4200 Fax: (477) 441 4209 www.cio.mx



Anexo G - Constancia del Taller de "Técnicas de caracterización de electrodos de óxidos semiconductores para procesos fotocatalíticos y de fotooxidación avanzada".



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

Amanda Rodríguez Álvarez

POR SU PARTICIPACIÓN EN EL TALLER TELEMÁTICO
"Técnicas de caracterización de electrodos de óxidos
semiconductores para procesos fotocatalíticos y de
fotooxidación avanzada"

CON DURACIÓN DE 20 HORAS

DR. FABRICIO ESPEJEL AYALA
SUBDIRECTOR DE
AGUA Y MEDIO AMBIENTE

DR. JUAN MANRIQUEZ ROCHA
INVESTIGADOR E INSTRUCTOR
LIDER

PEDRO ESCOBEDO, MÉXICO, 7-11 DE FEBRERO DE 2022



Anexo H - Constancia de participación del congreso “XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials”



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Amanda Rodriguez, Susana Silva Martínez, Claudio Frausto Reyes, Antonia Sandoval, Gil Arturo Pérez Herrera, Carlos Antonio Pineda Arellano* presented the contribution: **TRANSITION METALS DOPED TITANIUM DIOXIDE MICROSPHERES ENHANCEMENT: CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC EVALUATION** as **Oral** modality, in the *C1. Emerging Materials for Clean Energy and Environmental Remediation Applications* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President

Anexo I - Carta de invitación a estancia de investigación en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACION EN CIENCIAS BASICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

Cuernavaca, Mor., a 6 de junio del 2022

Apreciable Dr. Raúl Alfonso Vázquez Nava
Director de Formación Académica
Centro de Investigaciones en Óptica

CARTA DE INVITACIÓN

Quien suscribe la presente, **Dra. Susana Martínez Silva**, en mi calidad de Co-Tutora, hago una cordial invitación a usted, **Ing. Amanda Rodríguez Álvarez**, perteneciente al Programa de Maestría del Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología con opción terminal en Ingeniería Ambiental, a acudir al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, a realizar una estancia de investigación durante el periodo comprendido del 22 de agosto al 09 de diciembre del 2022. La estancia está enfocada a desarrollar la actividad de realizar pruebas fotoelectroquímicas de fotoánodos de TiO_2 modificado con metales de transición, así como finalizar la redacción de la tesis e interpretación de resultados y con ello la redacción de un manuscrito científico, del proyecto de tesis de maestría "Efecto en la Actividad Fotocatalítica de la Inclusión de Iones Metálicos en Microesferas de Dióxido de Titanio". Dicho proyecto se realiza en conjunto con el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Unidad Aguascalientes.

Es conveniente resaltar que esta estancia permitirá dar continuidad al proyecto iniciado durante el año 2021, reforzando la sinergia y los lazos de cooperación entre los grupos de investigación participantes.

Atentamente
Por una Humanidad Culta

Dra. Susana Silva Martínez
Profesor Investigador



MRS Advances
<https://doi.org/10.1557/s43580-022-00354-8>

ORIGINAL PAPER



Enhancement of titanium dioxide microspheres doped with transition metals: Characterization and photocatalytic evaluation

Amanda Rodríguez-Álvarez¹ · Claudio Frausto-Reyes² · Antonia Sandoval-González³ · Gil A. Pérez-Herrera² · Susana Silva-Martínez⁴ · Carlos A. Pineda-Arellano⁵ 

Received: 9 September 2022 / Accepted: 12 October 2022
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2022

Abstract

The objective of this study is to improve the photocatalytic activity of pristine TiO₂ doped with transition metals such as Cu, Fe, and Ag, proving the improvement through the degradation of Eriochrome black T (EBT) under illumination (100 W xenon lamp). The synthesis of these catalysts was achieved via the sol-gel/solvothermal method and their characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and diffuse reflectance. A spherical morphology and anatase phase were found in the prepared catalysts. With 0.5 at.% dopant in TiO₂, Fe was found to have the lowest band-gap energy, while Cu and Ag had values similar to that of pristine TiO₂. Different concentrations of dopants like 0.25, 0.5, and 1.0 at.% were tested, of which 0.5 at.% dopant content produced better photocatalytic degradation than pristine TiO₂. The metal inclusion in the TiO₂ structure enhanced the photocatalytic activity; thus, the TiO₂:0.25Cu material produced 90% color removal and 87% reduction in chemical oxygen demand at 180 min of photocatalysis.