



Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



Síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos
de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para aplicaciones fotocatalíticas y
fotoelectrocatalíticas.

Tesis

para obtener el título de

Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

Alejandra Mena Saucedo

Director de Tesis:

Dr. Uriel Caudillo Flores

Codirectora de Tesis:

Dra. Eunice Vargas Viveros



Ensenada, Baja California, México Agosto 2022

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas.

Tesis

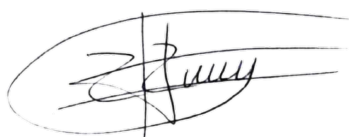
Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniera en Nanotecnología

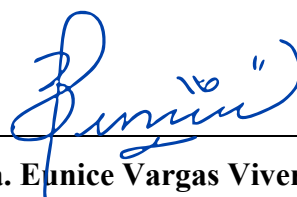
Presenta:

Alejandra Mena Saucedo

Aprobada por:



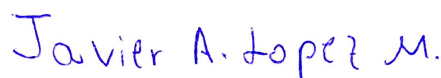
Dr. Uriel Caudillo Flores
Director



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez
Sinodal



Dr. Javier López Medina
Sinodal



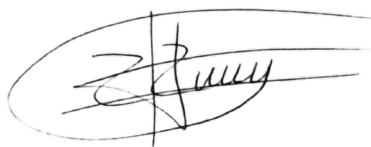
Dr. David Cervantes Vásquez
Sinodal

Resumen

De la tesis de Alejandra Mena Saucedo, presentada como requisito para la obtención del título de INGENIERA EN NANOTECNOLOGIA. Ensenada, Baja California. Agosto de 2022.

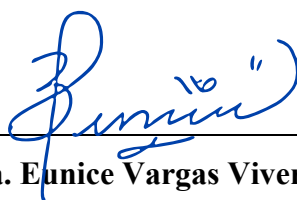
Síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas.

Resumen aprobado por:



Dr. Uriel Caudillo Flores

Director



Dra. Eunice Vargas Viveros

Codirectora

Durante los últimos años se ha considerado al dióxido de titanio (TiO_2) como uno de los fotocatalizadores más eficientes debido a sus propiedades fisicoquímicas, su fotoestabilidad y su alta actividad fotocatalítica comparada con otros semiconductores. Sin embargo, éste presenta algunas limitaciones para su aplicación, principalmente sus altas tasas de recombinación del par electrón-hueco y su nula actividad bajo luz visible. La preparación de nanocompuestos de TiO_2 -óxido metálico es una alternativa que se ha propuesto durante los últimos años para mejorar la actividad del TiO_2 bajo luz visible y disminuir sus tasas de recombinación respecto al material puro. En este trabajo se realizó una serie de materiales nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por el método de microemulsión inversa, donde los resultados mostraron que la adición del óxido de indio (In_2O_3) en la superficie de TiO_2 permitió obtener nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con mayor actividad fotocatalítica que el TiO_2 puro para la degradación del colorante azul de metileno bajo luz ultravioleta y visible. Los resultados de fotoactividad demostraron que el material con un rendimiento superior al de la titania pura, bajo luz ultravioleta y luz visible (56% y 28%, respectivamente), fue el preparado con 1% mol de In_2O_3 (1InTi).

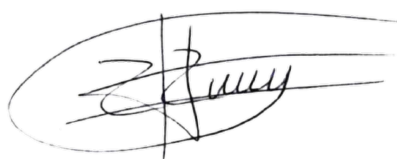
Palabras clave: Fotocatalizadores, Nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Degradación de colorantes, Método de microemulsión.

Abstract

From the thesis of Alejandra Mena Saucedo, presented as a requirement for the degree of NANOTECHNOLOGY ENGINEER. Ensenada, Baja California. August 2022.

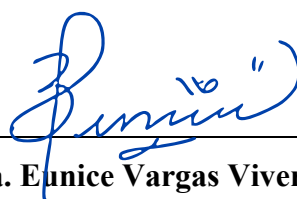
Synthesis and characterization of In_2O_3 - TiO_2 nanocomposite materials for photocatalytic and photoelectrocatalytic applications.

Abstract approved by:



Dr. Uriel Caudillo Flores

Advisor



Dra. Eunice Vargas Viveros

Co-advisor

In the last years, titanium dioxide (TiO_2) has been considered one of the most efficient photocatalysts due to its physicochemical properties, photostability, and high photocatalytic activity compared to other semiconductors. However, this semiconductor has some limitations for its application, because its high electron-hole pair recombination rates and its null photoactivity under visible light. The preparation of TiO_2 -metal oxide nanocomposites is an alternative that has been proposed during the last years to improve the activity of TiO_2 under visible light and to decrease the recombination rates with respect to the pure titanium material. In this work, a series of In_2O_3 - TiO_2 nanocomposite materials were prepared by the reverse microemulsion method, where the results showed that the addition of indium oxide (In_2O_3) to the TiO_2 surface allowed to obtain In_2O_3 - TiO_2 nanocomposites with higher photocatalytic activity than pure TiO_2 for the degradation of methylene blue dye under ultraviolet and visible light. The photoactivity results showed that the material with higher performance than pure titania, under ultraviolet and visible light (56% and 28%, respectively), was the one prepared with 1% mol of In_2O_3 (1InTi).

Keywords: Photocatalysts, In_2O_3 - TiO_2 nanocomposites, Dye degradation, Microemulsion method.

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado principalmente a mi familia, quienes siempre han sido parte fundamental en mi vida y a quienes les debo todo el apoyo que me han dado durante todos estos años. Por ayudarme y guiarme siempre que los he necesitado, lo cual me ha ayudado a ser quien soy el día de hoy.

Este trabajo también debo dedicarlo a mi asesor Uriel Caudillo Flores, ya que la mayoría de mis logros y conocimientos sobre el tema han sido gracias a él. Por todo su tiempo y el apoyo que me ha brindado, este trabajo también le pertenece. También debo dedicar este trabajo a mis amigos: Kimberly, Alexa, Mariana, Karla, Santiago, Itzcualt, Sebastián, Melissa, Victoria, Samuel y Jorge I.; quienes siempre me han apoyado incondicionalmente y han sido parte importante para mí durante esta etapa de mi vida. Sin su apoyo no habría logrado llegar hasta aquí, por lo que este trabajo les pertenece también.

Finalmente, dedico este trabajo a mí misma. Durante este trayecto he demostrado tener la capacidad de superar retos y adversidades en situaciones que no creí ser capaz, pese a que no ha sido sencillo, he sabido encontrar la motivación para seguir adelante y aprender lo necesario para mi crecimiento personal y profesional. Por esto, llena de orgullo, hoy puedo decir que este trabajo es mío.

*“Los grandes logros de cualquier persona generalmente dependen de muchas
manos, corazones y mentes.”*

-Walt Disney

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, por la preparación y las herramientas que me brindaron para mi crecimiento profesional. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme trabajar en sus instalaciones, brindarme los recursos y conocimientos necesarios para realizar este trabajo.

Al Dr. Uriel Caudillo Flores, por su guía, asesoría y especialmente por su paciencia durante todos estos meses para la realización de este trabajo. Por contribuir en mi formación profesional y por todo lo que me ha enseñado. A la Dra. Eunice Vargas Viveros, por ser parte de mi formación académica, por sus consejos y enseñanzas en el salón de clases y el tiempo dedicado a la elaboración de este trabajo. Y de igual forma, al comité de tesis, conformado por la Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez, junto con los Dres. David Cervantes Vásquez y Javier Alonso López Medina; por su colaboración, su tiempo invertido y observaciones para la realización de este trabajo.

A mi familia, por todo el apoyo y confianza que me han brindado, por ser mi principal soporte durante toda mi vida, tanto en el ámbito personal como profesional. Por ser mis consejeros y por siempre estar para mí en los momentos que más los he necesitado.

A mis amigas Kimberly Pérez, Alexa Robles, Karla Castillo y Mariana Bucio; por ser las mejores amigas y compañeras que pude haber pedido durante esta etapa de mi vida, siendo un gran soporte y sin duda mi mayor bendición. A todos mis amigos: Melissa Pulido, Itzcualt Acosta, Sebastián Tapia, Samuel Cisneros y Jorge I. Schcolnik; por todas las risas, el cariño y el apoyo incondicional que me han dado durante estos últimos años, que sin ellos no habría llegado hasta aquí. Y a Santiago Rodríguez, por su apoyo y confianza, por nunca dudar de mí capacidad para realizar este trabajo (incluso cuando yo no creí poder hacerlo), por convertirse en mi lugar seguro y por estar para mí.

Finalmente, agradecemos al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Universidad Nacional Autónoma de México por apoyar el trabajo realizado a través de los proyectos IA104422, IN110922, CV100121 e IN112922.

Índice:

Resumen	III
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
Índice:	VII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	XI
Nomenclatura.....	XII
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Contaminación por colorantes	3
1.3. Justificación	4
1.4. Hipótesis	5
1.5. Objetivos.....	5
1.5.1. Objetivo general	5
1.5.2. Objetivos específicos.....	5
Capítulo 2: Antecedentes	6
2.1 Procesos de oxidación avanzada.....	6
2.2 Fotocatálisis heterogénea	7
2.3 Dióxido de titanio (TiO ₂)	9
2.4 Materiales nanocompuestos a base de TiO ₂	10
2.5 Métodos de síntesis para fabricar nanocompuestos	11
2.5.1 Nanocompuestos de In ₂ O ₃ -TiO ₂	12

Capítulo 3: Desarrollo experimental	16
3.1 Síntesis de In ₂ O ₃ -TiO ₂ por el método de microemulsión inversa.....	16
3.2 Técnicas de caracterización	17
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	17
3.2.2 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	18
3.2.3 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	19
3.2.4 Espectroscopía Raman.....	20
3.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)	20
3.3 Pruebas fotocatalíticas	21
 Capítulo 4: Resultados y discusión	 22
4.1 Estructura cristalina	22
4.2 Propiedades ópticas.....	24
4.3 Área superficial, volumen y tamaño de poro.	27
4.4 Espectroscopía Raman	28
4.5 Actividad fotocatalítica.....	29
4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)	33
 Capítulo 5: Conclusiones	 37
5.1 Trabajo a Futuro.....	38
 Capítulo 6: Referencias.....	 39

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de las distintas fuentes contaminantes que influyen en la contaminación del agua (Tkaczyk et al., 2020).....	2
Figura 2. Estructura de la molécula de azul de metileno (MB) (Patel & Vashi, 2015)...	3
Figura 3. Mecanismo de reacción en la fotocatalisis heterogénea (Linden & Mohseni, 2014).....	8
Figura 4. Esquema de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en presencia de un contaminante (Dong et al., 2015).	10
Figura 5. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible de nanocompuestos dióxido de titanio-óxido metálico (Perović et al., 2020).	11
Figura 6. Esquema del mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible del nanocompuesto de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Friedmann & Caruso, 2021).....	13
Figura 7. Esquema de la síntesis por microemulsión inversa del nanocompuesto de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	17
Figura 8. Esquema del sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas.....	21
Figura 9. Patrón de DRX del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).....	22
Figura 10. Espectros de UV-Vis del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).....	24
Figura 11. Energías de banda prohibida del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).....	25
Figura 12. Energías de banda prohibida (a) del material de referencia Ti-M, la serie $x\text{InTi}$, con (b) 0.5InTi , (c) 1InTi , (d) 2.5InTi , (e) 5InTi y (f) 10InTi	26
Figura 13. Espectros de Espectroscopía Raman del material de referencia Ti-M y los materiales de la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).	28

Figura 14. Espectros de Espectroscopía Raman del material de referencia Ti-M y los materiales de la serie xInTi (x=0.5; 1; 2.5; 5 y 10).	29
Figura 15. Perfiles de fotodegradación del colorante azul de metileno con el fotocatalizador Ti-M y la serie xInTi bajo luz UV (x=0.5; 1; 2.5; 5 y 10).....	30
Figura 16. Constante cinética (k) de degradación de azul de metileno de la muestra Ti-M y de la serie xInTi bajo luz UV (x=0.5; 1; 2.5; 5 y 10).....	31
Figura 17. Perfiles de fotodegradación del colorante azul de metileno con el fotocatalizador Ti-M y la serie xInTi bajo luz visible (x=0.5; 1; 2.5; 5 y 10).....	32
Figura 18. Constante cinética (k) de degradación de azul de metileno de la muestra Ti-M y de la serie xInTi bajo luz visible (x=0.5; 1; 2.5; 5 y 10).....	33
Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia d del material de referencia Ti-M y de la serie xInTi (a) excitación a 365 nm y (b) excitación a 425 nm (x = 0.5, 1, 2.5, 5 y 10).....	34
Figura 20. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz UV de los materiales de la serie xInTi (x = 0.5, 1, 2.5, 5 y 10) (Zhong et al., 2014).	35
Figura 21. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible de los materiales de la serie xInTi (x = 0.5, 1, 2.5, 5 y 10) (Friedmann & Caruso, 2021).	36

Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los POA para la eliminación de contaminantes en el agua (Linden & Mohseni, 2014).....	6
Tabla 2. Tamaño de cristal obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer de la serie xInTi y el material de referencia Ti-M.	23
Tabla 3. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos del material de referencia Ti-M y de la serie xInTi.	27

Nomenclatura

Símbolo o abreviatura	Significado
POA	Procesos de oxidación avanzada
TiO ₂	Dióxido de titanio
In ₂ O ₃	Óxido de indio
InTi	Dióxido de titanio con óxido de indio
min	Minutos
nm	Nanómetros
mL	Mililitros
et al.	Y otros (lat. et alteri)
DRX	Difracción de rayos X
UV- Vis	Ultravioleta Visible
BET	Brunauer-Emmett-Teller
PL	Fotoluminiscencia (photoluminescence)
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Sources
MB	Azul de metileno (Methylene Blue)
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
ppm	Partes por millón
% p/p	Porcentaje en peso
% mol	Porcentaje molar
%R	Porcentaje de reflectancia

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

A pesar que el planeta está conformado en su mayoría por agua (71%), el 97% de esta agua es salada, por lo que no es apta para consumo humano, cultivos o uso industrial. El 3% restante, corresponde a agua dulce, de la cual solamente el 0.5% está disponible para su consumo. El otro 2.5% del agua dulce se encuentra en glaciares, congelada en los polos, bajo la superficie o se encuentra altamente contaminada. (Worldwide Water Supply, 2020). Debido a sus propiedades físicas y químicas, el agua juega un papel de gran importancia para la supervivencia o funcionamiento de cualquier ser vivo. En términos generales, se considera que los usos de suministro doméstico e industrial son los más exigentes respecto a la calidad de agua requerida. Sin embargo, estos mismos han sido los principales causantes de la contaminación del agua a nivel mundial (Sperling, 2007).

La contaminación del agua ha sido el resultado de diferentes actividades humanas realizadas en las últimas décadas, las cuales han provocado la liberación de varias sustancias que modifican de manera negativa la estructura del agua, afectando a una gran variedad de cuerpos receptores (lagos, ríos, aguas subterráneas, océanos, etc.) provocando daños al ambiente, que afectan la salud de todas las especies que habitan el planeta, incluyendo la humana (Crini & Lichtfouse, 2018; Inyinbor et al., 2018). En la Figura 1 se muestra un esquema que resume las distintas fuentes de contaminación del agua.

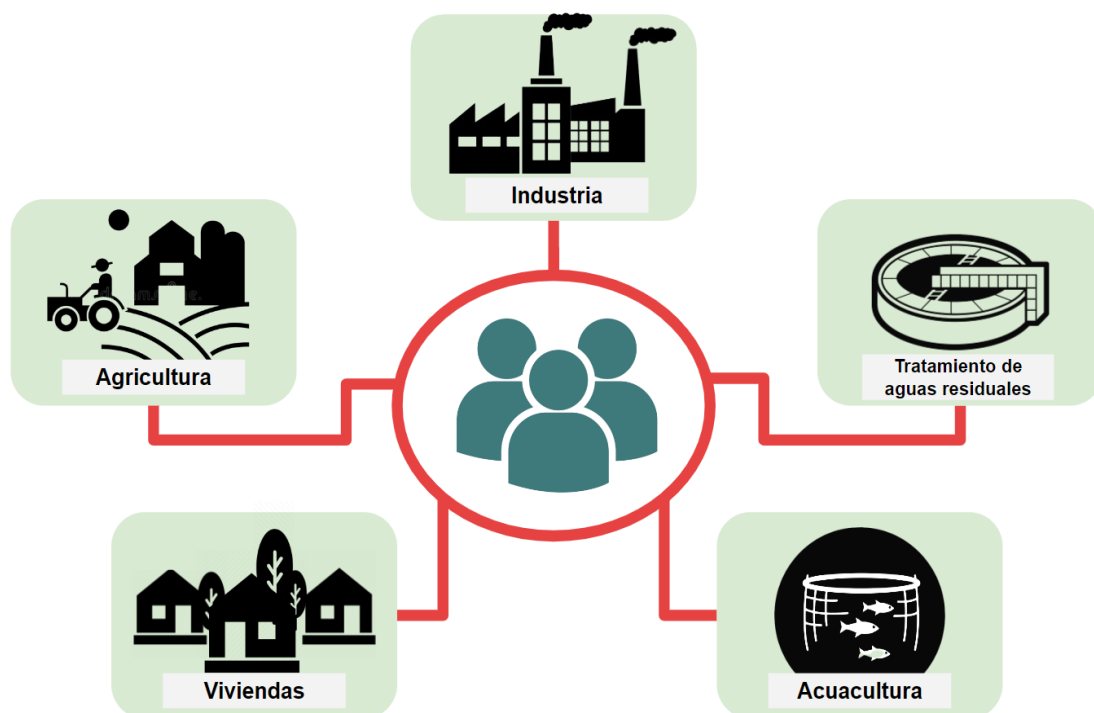


Figura 1. Esquema de las distintas fuentes contaminantes que influyen en la contaminación del agua (Tkaczyk et al., 2020)

Los contaminantes presentes en el agua se pueden clasificar como fuentes puntuales o difusas de acuerdo a la manera en la que estos afectan a los cuerpos de agua (Weiner & Matthews, 2003). Se conoce como fuente puntual de contaminación a cualquier contaminante que entra en contacto con cuerpos de agua a través de tuberías o canales, concentrándose en un solo espacio. Estos normalmente se refieren a las corrientes de aguas residuales industriales y domésticas, las cuales se caracterizan por liberar altas cantidades de contaminantes químicos o biológicos. Por otra parte, una fuente difusa de contaminación es aquella donde los contaminantes son distribuidos en varios puntos de un cuerpo de agua, por ejemplo, los canales de aguas pluviales, obras de construcción, alteraciones del terreno y escorrentía agrícola (Sperling, 2007).

Otra manera en la que se pueden clasificar los contaminantes es en función de su naturaleza, es decir, si son de origen orgánico o inorgánico. Por ejemplo, agentes patógenos (bacterias o parásitos), plásticos, metales pesados, nitratos, fosfatos, pesticidas, herbicidas, productos farmacéuticos, colorantes y otros compuestos aromáticos difíciles de percibir sin un análisis químico previo (Wasewar et al., 2020; Saravanan et al., 2021).

1.2. Contaminación por colorantes

Los colorantes son una familia de contaminantes muy difíciles de eliminar de los cuerpos de agua ya que, a pesar de ser de naturaleza orgánica, estos son resistentes a los mecanismos de degradación biológicos y químicos debido a la estabilidad de su estructura. Se estima que existen alrededor de 10,000 colorantes diferentes que son liberados a nivel industrial por medio de aguas residuales, representando una gran amenaza para el ambiente (Lellis et al., 2019). El principal impacto que producen los colorantes en las aguas residuales es la obstrucción de la luz solar hacia la corriente de agua, provocando una disminución en la actividad fotosintética, afectando al ecosistema acuático. Asimismo, se ha demostrado que la exposición o el contacto a bajas o altas concentraciones de estos contaminantes por tiempos prolongados, puede llegar a afectar de manera agresiva en el ser humano provocando anomalías en órganos (como el cerebro, hígado, riñones y el sistema nervioso), carcinogenicidad y mutagenicidad en las células del cuerpo (Saravanan et al., 2021).

Un ejemplo de estos colorantes orgánicos que pueden resultar dañinos a la salud, es el azul de metileno (MB) el cual es un compuesto químico aromático con la fórmula molecular de $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$. En la Figura 2 se muestra la estructura de la molécula de MB, en donde se pueden apreciar el conjunto de sus anillos aromáticos (Patel & Vashi, 2015). Este colorante es comúnmente utilizado en las industrias textiles de impresiones y del cuero. Sin embargo, debido a la existencia de sus anillos aromáticos previamente mencionados, esta molécula además de obstruir el paso de la luz solar en los cuerpos de agua dulce, provoca efectos nocivos para la salud humana, como dolores de cabeza, mareos, dificultad para respirar, sudoración profusa, confusión mental, formación de metahemoglobina, hipertensión, etc. (Jalali et al., 2019).

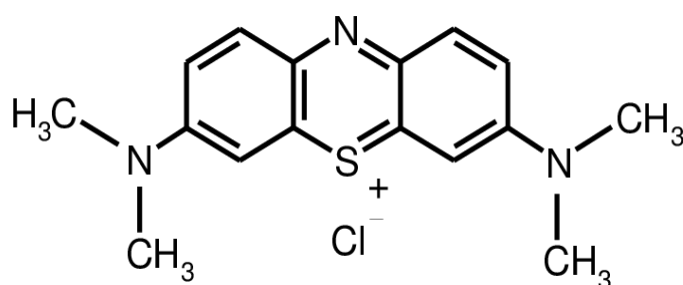


Figura 2. Estructura de la molécula de azul de metileno (MB) (Patel & Vashi, 2015).

Desafortunadamente, la contribución al deterioro del ambiente por este tipo de sustancias va en aumento, por lo que existe la necesidad de encontrar alternativas que nos permitan llevar a cabo su eliminación de manera eficiente (Sirés & Brillas, 2012). En respuesta a esta problemática, las regulaciones y leyes ambientales se han vuelto cada vez más estrictas, lo que ha llevado a la implementación y el uso de tratamientos alternativos más eficientes que los convencionales (adsorción, coagulación, filtración, métodos biológicos, etc.) (Saravanan et al., 2021).

1.3. Justificación

En los últimos años, la preparación de distintos materiales nanocompuestos ha sido una alternativa para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . La adición de distintos semiconductores en la superficie del dióxido de titanio que tengan un ancho de banda prohibida menor a este, ayuda a promover que este óxido metálico presente actividad bajo luz visible y a retardar los tiempos de recombinación que ocurren entre los pares electrón-hueco fotogenerados en su superficie.

Como ya se ha demostrado en diversos, la adición del In_2O_3 al TiO_2 promueve que este último presente actividad fotocatalítica bajo luz visible y disminuir su tasa de recombinación de sus pares electrón-hueco fotogenerados, sin embargo, no se ha realizado por el método de microemulsión inversa (Chakraborty & Kebede, 2011; Mu et al., 2012; Kadi et al., 2018; Friedmann & Caruso, 2021; Elavarasan et al., 2021). La síntesis por microemulsión ha demostrado ser un método eficiente para la fabricación de materiales nanocompuestos con respuesta fotocatalítica positiva en las distintas reacciones donde han sido utilizados debido al control de la morfología y estructura de los materiales sintetizados. Es por ello que en este trabajo de investigación se propone el método de síntesis por microemulsión inversa para preparar una serie de compuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ variando los porcentajes molares (%mol) de óxido de indio (0.5, 1, 2.5, 5 y 10%) en la superficie del dióxido de titanio hasta encontrar la relación más fotoactiva que la titania pura. Con lo cual se espera que uno o más materiales nanocompuestos superen las principales limitantes del dióxido de titanio para su aplicación en eliminación de contaminantes presentes en el agua.

1.4. Hipótesis

La síntesis de materiales nanoestructurados $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante el método de microemulsión inversa permitirá obtener materiales nanocompuestos que presenten mayor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio puro en la degradación del colorante azul de metileno.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de los materiales nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtenidos por el método de síntesis de microemulsión inversa, utilizando como molécula modelo el colorante azul de metileno.

1.5.2. Objetivos específicos

- Sintetizar materiales nanocompuestos de In_2O_3 y TiO_2 mediante el método de microemulsión inversa utilizando 0.5, 1, 2.5, 5 y 10%mol de óxido de indio sobre titania.
- Determinar las propiedades estructurales, ópticas y texturales de los materiales obtenidos mediante: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis y área superficial BET.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales obtenidos en la reacción de fotodegradación del colorante MB utilizando luz UV-A y Visible.
- Valorar el efecto de incremento o decremento de la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos obtenidos mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son el conjunto de procedimientos basados en procesos fisicoquímicos que producen diferentes especies reactivas de oxígeno, que tienen la capacidad de provocar cambios en la estructura química de moléculas de naturaleza orgánica, por lo que son aplicables para la descontaminación de aguas residuales (Ghime & Ghosh, 2020). Los POA utilizan diferentes especies con alta capacidad de oxidación, uno de ellos y el más importante es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}^\circ$), el cual presenta un elevado potencial de oxidación ($E = 2.8 \text{ eV}$), siendo uno de los oxidantes más energéticos, solamente por debajo del flúor (Domènech et al., 2004; Ameta et al., 2018). Debido a lo antes mencionado, en las últimas décadas ha crecido el interés de aplicar los POA como una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas residuales por las distintas ventajas que tienen respecto a los tratamientos convencionales (ver Tabla 1) (Sievers, 2011). Uno de los factores más llamativos en comparación a los métodos tradicionales, es que los POA permiten realizar transformaciones en contaminantes que son termodinámicamente estables, convirtiéndolos en sustancias orgánicas biodegradables (Ghime & Ghosh, 2020).

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los POA para la eliminación de contaminantes en el agua (Linden & Mohseni, 2014).

Ventajas	Desventajas
Tiempos de reacción más rápidos que los procesos químicos	Pueden producirse productos desconocidos
Transforma químicamente a los contaminantes, eliminando su riesgo	La calidad del agua puede interferir en el procedimiento
No genera residuos sólidos	Puede ser necesario un proceso posterior para detener el proceso de oxidación
Es un procedimiento eficiente y reutilizable	Aún no es rentable para aplicaciones a nivel industrial
No es selectivo, capaz de degradar casi cualquier contaminante	

De los distintos procesos de oxidación avanzada que existen (ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radiación ultravioleta (UV)), uno de los más estudiados para su aplicación en tratamiento de aguas residuales es la fotocátalisis heterogénea (Linden & Mohseni, 2014; Crini & Lichtfouse, 2018).

2.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocátalisis se trata de un proceso donde un material absorbe, de manera directa o indirecta, energía radiante (luz visible o ultravioleta) que estimula la velocidad de una reacción química, donde una o más especies participan para la eliminación de algún contaminante (Domènech et al., 2004). Las reacciones fotocatalíticas se clasifican en función al estado físico de los reactivos (el catalizador y reactante). Cuando ambos se encuentran en el mismo estado físico se considera como fotocátalisis homogénea, pero cuando se encuentran en fases diferentes, la reacción se conoce como fotocátalisis heterogénea (Ameta et al., 2018).

En la fotocátalisis heterogénea, comúnmente se utiliza un material semiconductor como fotocatalizador, el cual absorbe la radiación suficiente para llegar hasta la generación de radicales $OH^\bullet$ en su superficie. En este sentido, cuando al fotocatalizador se le incide radiación suficiente para promover el movimiento de un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción, las partículas del semiconductor son excitadas creando un fenómeno de pares electrón-hueco que promueve la producción de reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material (Saharan et al., 2014; Ameta et al., 2018). La energía necesaria para provocar este salto de electrones dependerá de la banda prohibida del semiconductor, los cuales normalmente son de banda ancha y absorben de manera directa o indirecta la luz visible o UV (Domènech et al., 2004).

En la fotocátalisis heterogénea, los procesos de oxidación-reducción que promueven la descomposición de contaminantes se llevan a cabo en la superficie del catalizador, tal como se muestra en la Figura 3. Estos procesos químicos ocurren en la partícula del semiconductor cuando ésta es excitada, creando pares electrón-hueco con vida media en nanosegundos. En este lapso de tiempo el electrón debe migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies absorbidas. Por otra parte, si los pares electrón-hueco no alcanzan a reaccionar con las especies de la superficie, se recombinan

y provocan que la energía de la reacción disminuya (Domènech et al., 2004; Linden & Mohseni, 2014).

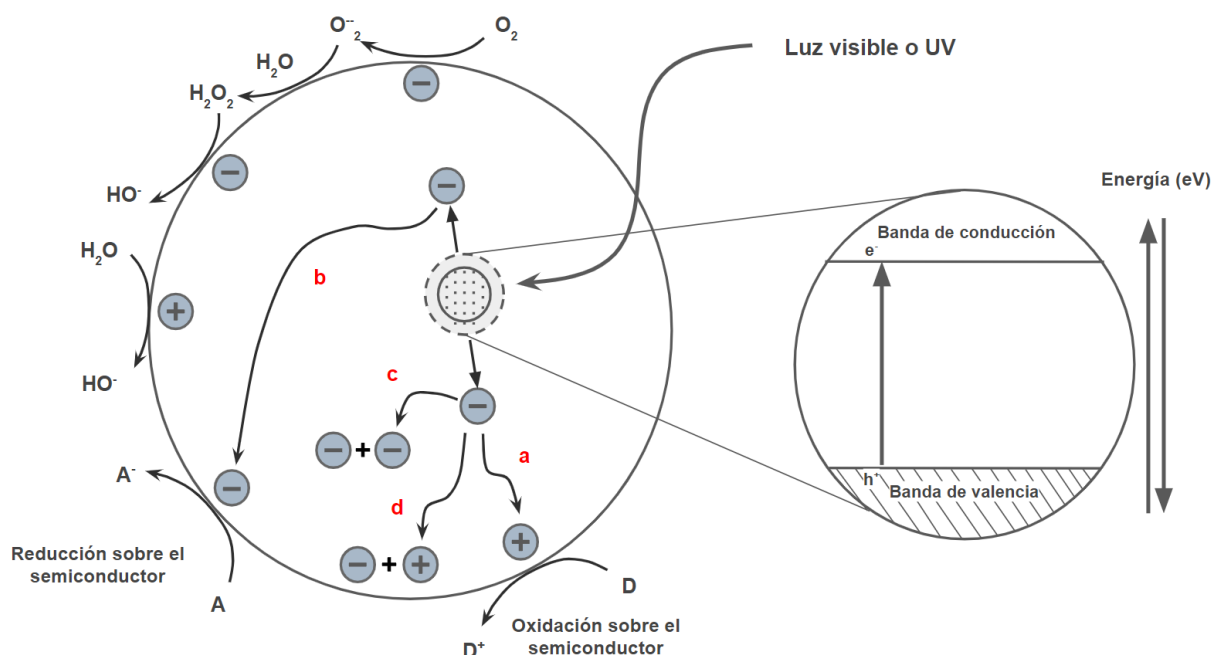


Figura 3. Mecanismo de reacción en la fotocatalisis heterogénea (Linden & Mohseni, 2014).

Cuando ocurre la excitación, el destino del electrón y el hueco separados puede seguir varios caminos (Figura 3). En la superficie del semiconductor, se pueden donar electrones para ayudar a reducir un aceptor de electrones (vía b). También, un hueco puede migrar hasta la superficie y permitir que un electrón de una especie donante se combine con él y oxide la especie donante (vía a). Por otra parte, puede ocurrir una recombinación entre el electrón y el hueco tanto en la superficie del semiconductor (vía d), como en el seno de la partícula (vía c). El proceso neto es la catálisis entre el oxidante y el reductor (por ejemplo, O_2 y alguna materia orgánica). (Domènech et al., 2004; Linden & Mohseni, 2014).

De los distintos semiconductores que existen en la naturaleza (ZnO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , entre otros), uno de los más estudiados para la eliminación de colorantes, es el dióxido de titanio (TiO_2).

2.3 Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los óxidos metálicos más estudiados en la actualidad debido a su accesibilidad, elevada estabilidad térmica, baja toxicidad, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y fotoestabilidad (McKeen, 2017). Durante los últimos años se ha utilizado en aplicaciones como en protectores solares, celdas fotovoltaicas, sensores y la purificación de agua por fotocátalisis heterogénea (Nevárez-Martínez et al., 2017). El TiO₂ se puede encontrar en distintas formas (minerales o en polvo) en tres estructuras cristalinas rutilo, anatasa y brookita (Mo & Ching, 1995; João et al., 2019). La anatasa y el rutilo han sido las fases más estudiadas en fotocátalisis debido a su actividad, donde se ha encontrado que la fase más estable termodinámicamente es el rutilo, pero la fase con mejores propiedades fotocatalíticas, es la anatasa (Gomes et al., 2019).

Diferentes estudios han demostrado que cuando se irradia una energía equivalente o superior a la de su banda prohibida (3.2 eV para la fase anatasa), en la superficie del TiO₂ se estimula la generación de los pares electrón-hueco, quienes promueven la generación de las diferentes especies reactivas de oxígeno que permiten la degradación de los contaminantes, así como se muestra en la Figura 4 (Dong et al., 2015). Sin embargo, la aplicación práctica del TiO₂ para el tratamiento de aguas residuales ha sido limitada por distintos factores, principalmente por solo ser activo bajo iluminación de luz ultravioleta y por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados (Liu et al., 2017).

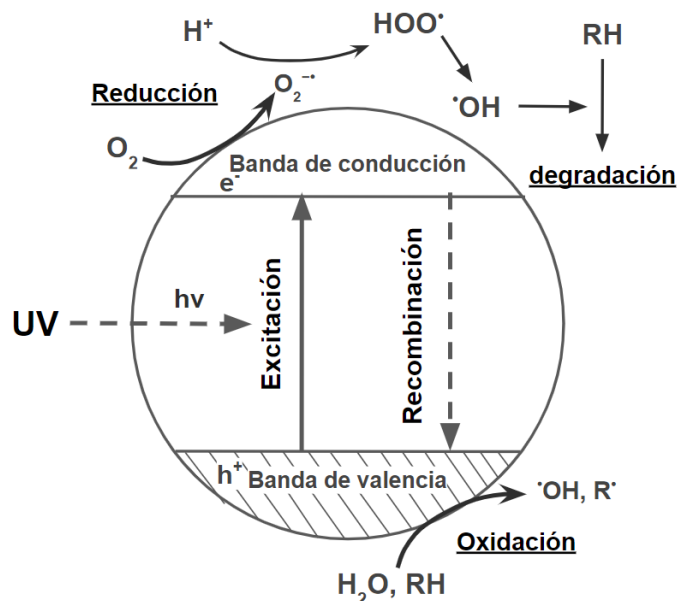


Figura 4. Esquema de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en presencia de un contaminante (Dong et al., 2015).

En los últimos años, se han realizado diferentes modificaciones con la finalidad de incrementar tanto la actividad fotocatalítica como la absorción de luz visible del TiO_2 . Dentro de las principales modificaciones que se han estudiado se encuentra el dopaje con metales y no metales, la sensibilización de la superficie, y la obtención de materiales nanocompuestos semiconductor-semiconductor (Nevarez-Martinez et al., 2017).

2.4 Materiales nanocompuestos a base de TiO_2

Debido al alto rendimiento fotocatalítico y buena fotoestabilidad del TiO_2 , este ha sido uno de los materiales más utilizados para la formación de nanocompuestos con otros semiconductores. En el caso de los materiales nanocompuestos TiO_2 -óxido metálico (ZnO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5), la diferencia en la posición de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) de cada semiconductor puede por un lado; ayudar a mejorar la transferencia de portadores de carga, prolongando los tiempos de recombinación de los pares electrón-hueco, mejorando la producción de las especies reactivas de oxígeno y, en consecuencia su fotoactividad; mientras que por otro, puede provocar que el TiO_2 actúe como un material sensibilizado (Dong et al., 2015; Liu et al., 2017). En este último caso (Figura 5), una vez irradiado el óxido metálico con luz visible, si el nivel de la BC de este se encuentra por encima del dióxido de titanio, los electrones de la BV del óxido metálico se trasladan a su BC. Estos mismos electrones excitados se

pueden transferir a la BC de nivel inferior (en este caso la del TiO_2) iniciando así las reacciones de fotoreducción, permitiendo la descomposición completa de los contaminantes (Chakraborty & Kebede, 2011).

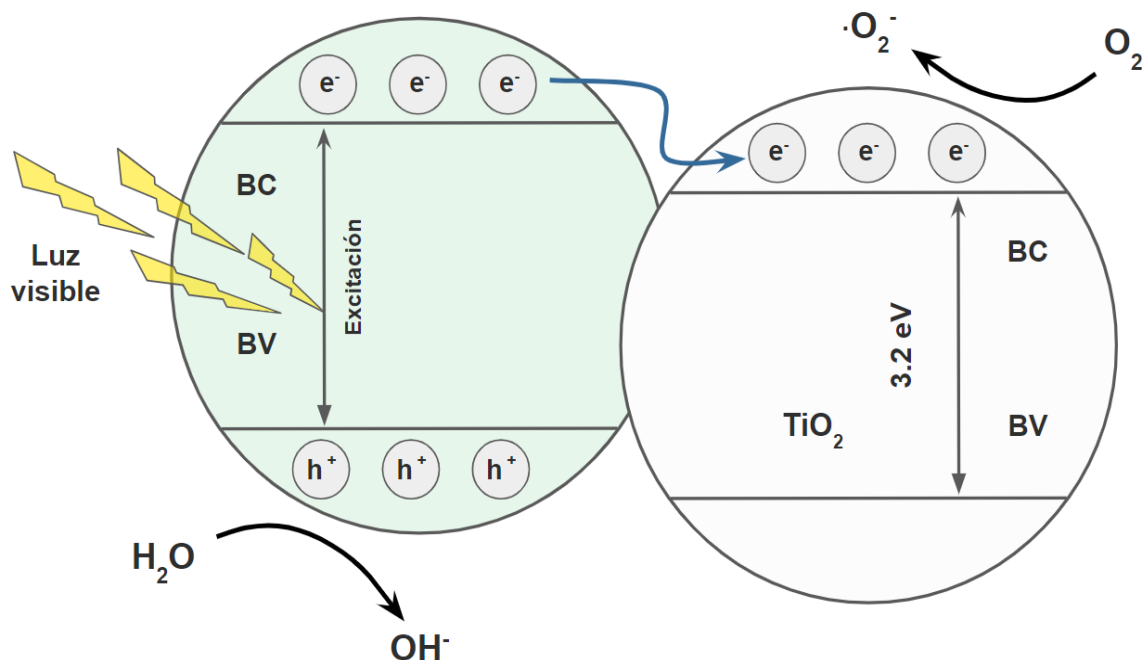


Figura 5. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible de nanocompuestos dióxido de titanio-óxido metálico (Perović et al., 2020).

La obtención de nanocompuestos a base de TiO_2 se ha considerado como una de las estrategias con mayor potencial para mejorar su actividad. Sin embargo, las ventajas que presentan este tipo de modificaciones dependen en gran medida tanto del material a incorporar en la superficie de la titania, así como del método de síntesis a utilizar (Dey & Gogate, 2021).

2.5 Métodos de síntesis para fabricar nanocompuestos

La síntesis de los fotocatalizadores nanocompuestos debe cumplir ciertos requisitos para obtener un fotocatalizador eficiente, en la cual se controlen todos los parámetros fisicoquímicos, las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas del mismo (Kubacka et al., 2020). Los métodos por sistemas coloidales o de sol-gel son los más utilizados para preparar fotocatalizadores, ya que estos permiten que los materiales fabricados tengan alta pureza utilizando baja temperatura. Sin embargo, cuando se realizan variaciones en el método pueden dar lugar a propiedades catalíticas distintas. Un

ejemplo de esto es la variación de los niveles de pH de las soluciones precursoras, donde algún cambio puede afectar la actividad fotocatalítica del material (Dey & Gogate, 2021).

La síntesis por microemulsión es uno de los métodos más eficaces para preparar fotocatalizadores, debido a la alta estabilidad termodinámica y su capacidad de solubilizar líquidos. Esta técnica además de que permite tener control en la morfología y la estructura de las nanopartículas, también facilita la preparación de materiales nanocompuestos. En este sistema, las micelas chocan e interaccionan con frecuencia entre sí, de manera en la que pueden intercambiar contenido y luego separarse nuevamente. Este proceso de intercambio es fundamental para la síntesis de nanopartículas y nanomateriales compuestos, ya que permite que diferentes reactivos solubilizados dentro de las micelas reaccionen entre sí al mezclarse (Malik et al., 2012). Se ha estudiado con anterioridad la aplicación de la microemulsión para preparar materiales nanocompuestos basados en dióxido de titanio con otros óxidos metálicos, con los cuales se ha logrado mejorar el rendimiento fotocatalítico de los óxidos puros debido a la interacción controlada de sus distintas fases (Chakraborty & Kebede, 2011; Dong et al., 2015; Liu et al., 2017; Ameta et al., 2018; Elavarasan et al., 2021). En el procedimiento típico, primero se introduce el precursor del material a la primera fase (el cual, al formarse, se precipita) y luego se agrega la segunda fase (la cual contiene un agente hidroxilante, formando un hidróxido metálico), evitando el dopaje del material. Por esto, la técnica de microemulsión demuestra un alto potencial para obtener fotocatalizadores nanocompuestos altamente activos (Malik et al., 2012; Kubacka et al., 2020).

2.5.1 Nanocompuestos de In_2O_3 - TiO_2

El óxido de indio (In_2O_3) es un semiconductor tipo n (indirecto) que presenta un ancho de banda prohibida de 2.8 eV que se ha propuesto para trabajar bajo luz visible en fotocátalisis. Diferentes estudios que se han realizado para comprender la naturaleza de este semiconductor han demostrado que presenta una alta conductividad y una estructura de banda para aplicaciones electrónicas. Así mismo, el In_2O_3 presenta polimorfismo por lo que sus distintos arreglos cristalinos generan propiedades distintas como la adsorción, la reactividad o su área superficial, lo cual suele ser benéfico para la fotocátalisis (Friedmann & Caruso, 2021). Sin embargo, su baja actividad fotocatalítica en comparación con otros semiconductores, debido a su bajo número de sitios superficiales,

ha limitado su aplicación en esta área (Elavarasan et al., 2021). Es por ello que se han realizado diversos estudios con los que se intenta mejorar su rendimiento fotocatalítico, aprovechando su propiedad de absorción de luz visible.

En diferentes trabajos se ha demostrado que la incorporación del In_2O_3 al TiO_2 para formar nanocompuestos, ha permitido que el material resultante sea fotoactivo bajo luz visible (Chakraborty & Kebede, 2011; Mu et al., 2012; Kadi et al., 2018; Friedmann & Caruso, 2021; Elavarasan et al., 2021). En la Figura 6 se muestra un esquema del mecanismo de reacción de un nanocompuesto de In_2O_3 - TiO_2 bajo luz visible. Debido a la posición de las bandas de ambos semiconductores, al irradiar este tipo de luz sobre la superficie del catalizador, los electrones excitados de la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés) del In_2O_3 se trasladan fácilmente a la del TiO_2 reduciendo el O_2 molecular adsorbido, reduciendo así la tasa de recombinación (Kadi et al., 2018).

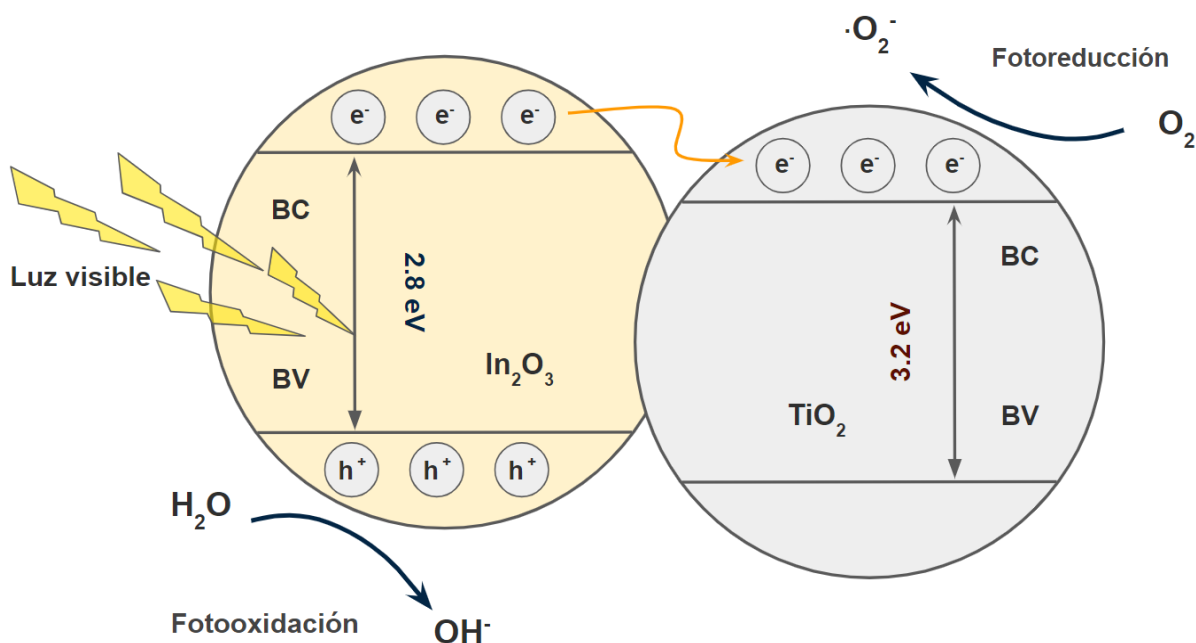


Figura 6. Esquema del mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible del nanocompuesto de In_2O_3 - TiO_2 (Friedmann & Caruso, 2021).

En el trabajo de Chakraborty et al., reportaron que los nanocompuestos de In_2O_3 - TiO_2 preparados por el método de sol-gel mostraron una mejor actividad fotocatalítica para la descomposición del 2-propanol bajo luz visible, demostrando que la modificación del TiO_2 con In_2O_3 puede producir fotocatalizadores más activos. (Chakraborty & Kebede, 2011). Kadi et al., prepararon nanocompuestos mesoporos de In_2O_3 - TiO_2 por

medio de la ruta de síntesis sol-gel, utilizando una plantilla orgánica en la que variaron el porcentaje del precursor de indio al añadir 0.1, 0.5, 1, 3 y 5%p/p. Sus resultados demostraron que el efecto sinérgico que surge entre el TiO_2 y el In_2O_3 permitió la formación de un fotocatalizador eficiente, donde el nanocompuesto que presentaba 0.1% de In mostró una eficiencia del 13.5% para la descomposición del herbicida Imazapyr bajo luz UV-A, la cual supera el rendimiento del TiO_2 puro (12%) (Kadi et al., 2018).

En el trabajo Mu et al., prepararon nanocompuestos de In_2O_3 - TiO_2 al crecer de In_2O_3 en la superficie de nanofibras de TiO_2 por el método solvotermal, variando las concentraciones del precursor de In (0, 0.3 y 0.6 mmol). Los resultados demostraron que ambas estructuras que contenían las nanopartículas de In_2O_3 presentaron mayor actividad fotocatalítica bajo luz visible para degradar rodamina B que los respectivos materiales puros, donde el material de 0.3 mmol de In logró eliminar el 86% del colorante y la de 0.6 mmol el 90%. Ellos mencionan que la adición del In_2O_3 fue lo que permitió la transferencia de electrones por luz visible, por lo que, al aumentar la molaridad del In_2O_3 , incrementó la eficiencia del material (Mu et al., 2012). Du et al., fabricaron una estructura core-shell de un compuesto de TiO_2 @ In_2O_3 por medio de la ruta solvotermal. En sus resultados reportaron que los materiales preparados presentaron una actividad fotocatalítica que logro degradar el 91% del colorante naranja de metilo (MO) bajo luz visible, obteniendo un rendimiento mayor al de los materiales puros de TiO_2 y de In_2O_3 (9 y 25%, respectivamente) (Du et al., 2019).

En el trabajo de Zhou et al., se reportó la síntesis de un nanocompuesto de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ modificado con carbono, el cual prepararon por medio del método de impregnación húmeda incipiente. Sus resultados demuestran que la unión entre el In_2O_3 y el TiO_2 ayuda a disminuir la tasa de recombinación de electrones y huecos fotoexcitados, además de que promueve que los materiales tengan una fotoactividad superior en comparación a las nanopartículas de TiO_2 (P25) para eliminar fotocatalíticamente el mercurio elemental (Hg^0) bajo luz visible (Zhou et al., 2017).

De lo anterior se observa que se han utilizado distintos métodos para sintetizar nanocompuestos de In_2O_3 - TiO_2 cada uno de estos materiales con propiedades únicas y distintas debido al método de síntesis utilizado. Sin embargo, no se han encontrado reportes en los cuales se haya realizado la obtención de estas nanoestructuras (In_2O_3 -

TiO₂) por el método de microemulsión inversa que, de acuerdo con las ventajas de este método de síntesis, podría ayudar a mejorar el control de las fases sintetizadas y de las distintas propiedades fisicoquímicas del nanocompuesto (cristalinidad, área superficial, tamaño de la partícula, absorción de luz, propiedades eléctricas, etc.), las cuales suelen ser benéficas en la fotocatalisis heterogénea (Malik et al., 2012; Kubacka et al., 2020). Es por ello que, en este trabajo se propone la síntesis de materiales nanocompuestos de In₂O₃-TiO₂ preparados por el método de microemulsión inversa, donde se evaluará su actividad fotocatalítica bajo luz visible y UV.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por el método de microemulsión inversa

La síntesis que se realizó para preparar los nanomateriales, fue el método de microemulsión inversa (Kubacka et al., 2020). Se utilizaron los reactivos hidrato de nitrato de indio (Aldrich, 99.9%), n-heptano (Merck), Triton™ X-100 (Aldrich), hexanol (Aldrich, $\geq 99\%$), hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%), isopropanol (Aldrich, $\geq 99\%$), metanol (Aldrich, 99.9%) y agua desionizada.

Las nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se sintetizaron por medio del método de microemulsión inversa a temperatura ambiente. Las cantidades de reactivo utilizado dependieron de un cálculo estequiométrico para obtener materiales a base de TiO_2 con distinto porcentaje molar de In_2O_3 (0.5, 1, 2.5, 5 y 10%). Primero, se mezclaron en dos matraces n-heptano, tritón y hexanol hasta formar una solución, que se mantuvo bajo agitación magnética durante 30 minutos. A su vez, se preparan dos soluciones acuosas donde en una se disolverá nitrato de indio y en la otra TMAH. Pasado el tiempo, en uno de los matraces se adicionó la solución que contenía In y a la otra la de TMAH, formando dos microemulsiones inversas que continuaron bajo agitación durante 60 min, pasado ese tiempo se combinaron ambas microemulsiones y se agitaron hasta homogenizar. Al mismo tiempo, se preparó una solución en la que se disolvió isopropóxido de titanio en isopropanol, la cual se adicionó gota a gota a la microemulsión y se dejó bajo agitación durante 24 horas para la formación de las nanopartículas. El material resultante se centrifugó a 13000 rpm y lavó con metanol, para posteriormente dejarlo secar a 100°C durante 24 h. Finalmente, después de un proceso de molienda, los polvos resultantes se calcinaron a 500°C durante 2 h para obtener la fase cristalina deseada. En la Figura 7 se muestra con mayor detalle el esquema de la síntesis de los materiales.

Para preparar el dióxido de titanio puro se utilizó la misma metodología por microemulsión inversa bajo los mismos tiempos de maduración, con la diferencia de que se preparó únicamente una microemulsión general y se utilizó agua desionizada pura para la fase acuosa de la misma.

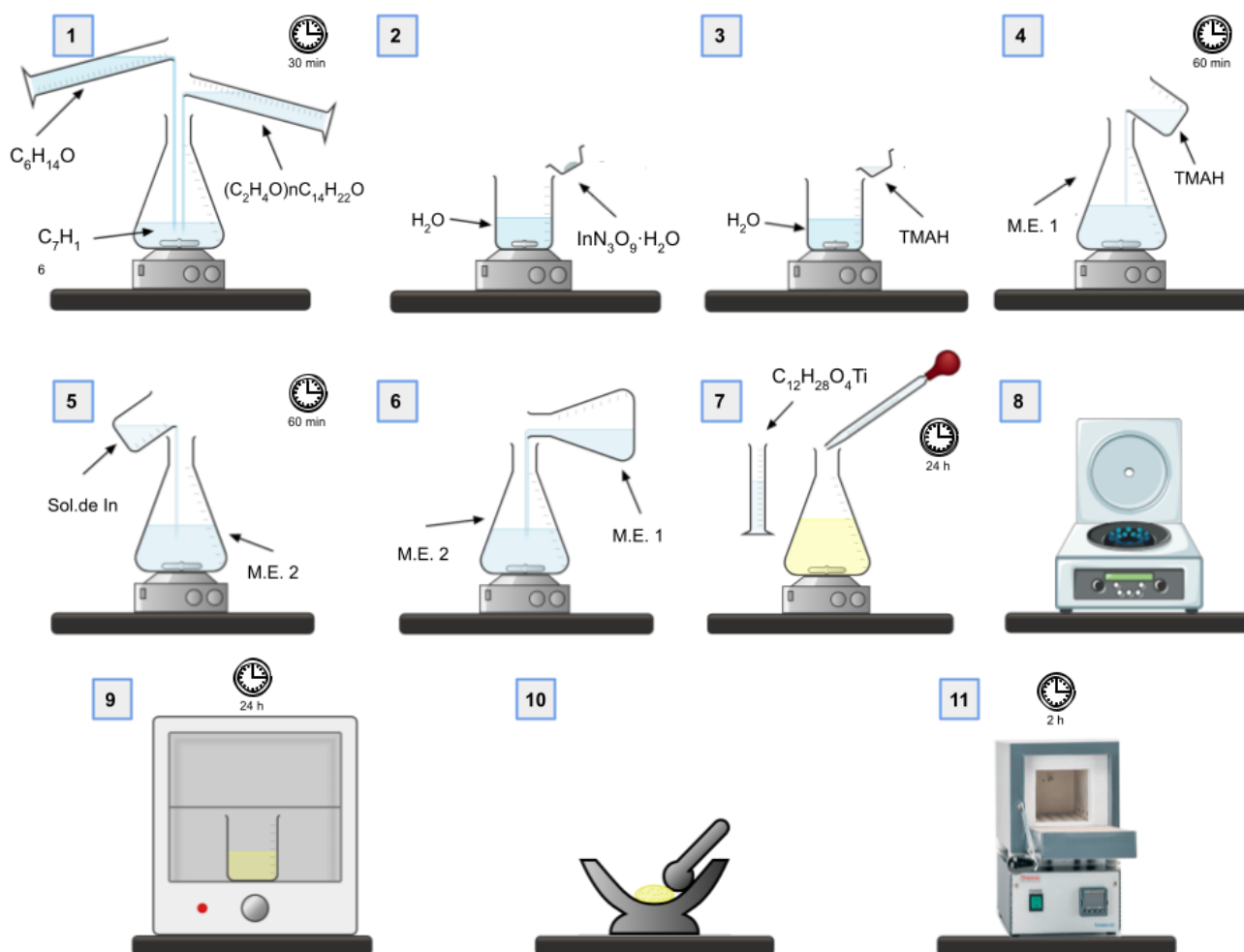


Figura 7. Esquema de la síntesis por microemulsión inversa del nanocompuesto de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se basa en el estudio de la interacción de un haz de rayos X que se hace incidir sobre una muestra para conocer la naturaleza de su estructura cristalina. Esta técnica utiliza un difractómetro de rayos X para analizar la dispersión de un haz monocromático de rayos X después de interaccionar con un material, basándose en la ley de Bragg (ec. 1) para obtener un patrón de difracción de la estructura cristalina de la muestra (Faraldos & Goberna, 2011).

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

El estudio de las propiedades estructurales de los materiales sintetizados se estudió utilizando el difractómetro de rayos X PANalytical X'pert Pro MRD equipado con un cátodo de Cu, operando entre los 10°-90°, con un paso de 0.02 y 2 segundos por punto. Para el procesamiento de los resultados, se utilizaron los programas X'Pert HighScore Plus v. 2.2.1 y Origin 8.0. La identificación de las fases cristalinas se realizó al comparar los patrones obtenidos con cartas cristalográficas de la base de datos JCPDS. Mientras que el tamaño promedio de los cristales se determinó con la ecuación de Scherrer (ec. 2).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde D es el tamaño de cristal, K es el factor de forma adimensional (0.9), λ la longitud de onda de los rayos X (1.54 Å), θ es el ángulo de Bragg en radianes y β el ancho del pico a la mitad del pico más intenso (FWHM).

3.2.2 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que analiza los fenómenos ópticos que ocurren cuando un material (ya sea un sólido, líquido o gas) es irradiado por un espectro electromagnético dentro del intervalo de luz UV (200-400 nm) y Visible (400-800 nm). Asimismo, esta técnica permite estudiar fenómenos ópticos como la transmitancia, reflectancia y absorbancia las cuales permiten estudiar con exactitud los cambios en los estados de energía de una muestra al absorber cierta longitud de onda (Faraldos & Goberna, 2011).

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se estudiaron por reflectancia difusa en un espectrómetro UV-Vis Cary 5000 UV-Vis-NIR en un intervalo entre 200 nm y 900 nm con un incremento de 1 nm. Los espectros resultantes se obtuvieron en valores de porcentaje de reflectancia (R%) que fueron convertidos a unidades de absorbancia Kubelka-Munk (Reyes-Coronado et al., 2008; Makula & Macyk, 2018). Esta conversión de los espectros de R% a absorbancia se realizó haciendo uso de la corrección de Kubelka-Munk (ec. 3).

$$\alpha_{KM} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3)$$

Donde α_{KM} es el coeficiente de absorción equivalente calculado con la corrección de Kubelka-Munk y R_{∞} es la reflectancia de la muestra respecto a cada longitud de onda. Para encontrar una aproximación al valor de la banda prohibida de los materiales, se utilizó el modelo de Tauc (ec. 4) (Makula & Macyk, 2018).

$$\alpha_{KM} = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (4)$$

Donde B es la constante de absorción, $h\nu$ es la energía absorbida (eV), E_g es la energía de banda prohibida (eV) y n es el factor de transición que puede tomar los valores de 2 o 1/2 dependiendo si es una transición directa o indirecta, respectivamente (Reyes-Coronado et al., 2008). Debido a la naturaleza de los semiconductores, se consideró que el factor de transición indirecto para todos los fotocatalizadores, por lo que se consideró $n = 1/2$ para todas las muestras (Makula & Macyk, 2018).

3.2.3 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La adsorción de gases es un fenómeno comúnmente utilizado para determinar el área superficial y propiedades texturales de materiales a partir del estudio de condensación de gases sobre la superficie de un sólido. La adsorción de gases se estudia por medio de isothermas de fisisorción (adsorción química con las que se obtiene la capacidad que tiene la monocapa del material para adsorber gases) (Faraldos & Goberna, 2011). La forma más común para determinar el área superficial de una muestra es a partir de la isoterma de adsorción de gases basándose en la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma bajo ciertas condiciones que simplifican el estudio de la muestra (Brunauer et al., 1938).

La determinación del área superficial de los materiales se realizó utilizando la teoría BET y un equipo TriStar II Surface Area and Porosity Analyzer por medio de

adsorción de N₂ a -196.15°C. El volumen y tamaño de poro se obtuvieron utilizando la técnica de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) de adsorción y desorción de N₂.

3.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis químico no destructiva que proporciona información sobre los modos vibracionales de una muestra, con los cuales se puede conocer información sobre la estructura química, la cristalinidad e interacciones moleculares de la misma al estudiar la interacción de la luz con los enlaces químicos del material. A diferencia de la espectroscopía UV-Vis, esta técnica analiza la muestra desde un punto de vista químico al provocar vibraciones moleculares con un espectro electromagnético, para posteriormente interpretar su interacción. Esta técnica se encarga de medir los cambios de energía ocurridos en las moléculas de la muestra después de la emisión, específicamente de cuando la cantidad de energía absorbida es mayor y a la liberada, lo cual es conocido como dispersión Raman (Faraldos & Goberna, 2011).

El análisis por espectroscopía Raman de los materiales se llevó a cabo en un espectrofotómetro Raman marca Olympus modelo BX41. Los experimentos de dispersión Raman de las muestras se realizaron en un intervalo de 50-800 cm⁻¹.

3.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) es un tipo de espectroscopía de emisión de luz que se encarga de estudiar los fenómenos de excitación y emisión de una muestra al absorber radiaciones electromagnéticas. La excitación puede producirse por la irradiación de distintos espectros de luz o energéticos (luz ultravioleta, luz visible, rayos X, infrarrojo, rayos catódicos, fricción, calor, etc.) hacia un material, provocando la excitación de los electrones de la muestra hasta llegar a un estado excitado, y posteriormente volver a su estado basal al emitir la energía absorbida en forma de luz. Las energías absorbidas y emitidas son características de cada muestra, por lo que esta técnica es más sensible que los métodos de absorción para describir las propiedades fotoluminiscentes de un analito (Faraldos & Goberna, 2011).

La caracterización de fotoluminiscencia de los materiales se llevó a cabo con un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin Elmer modelo LS50B. Los experimentos se realizaron excitando las muestras con luz UV a 360 nm o visible a 420 nm, registrando la intensidad de emisión en el intervalo de 200 nm a 900 nm, con tiempos de acumulación entre 3 min y 6 min.

3.3 Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas de los materiales sintetizados se realizaron en un sistema de reacción tubular con espacio anular de reacción (Figura 8), donde se realizaron pruebas con luz UV-A y con luz visible. Se utilizó una solución de azul de metileno (MB) preparada con una concentración de 20 ppm. De esta solución se utilizaron 125 mL para cada prueba en la que se dispersaron 125 mg de los polvos de los materiales sintetizados, para preparar una solución a 1000 ppm de catalizador. Con fines de determinar con mayor precisión la actividad fotocatalítica real de los materiales, se hizo un estudio de adsorción de los materiales durante 30 min (zona sin luz). Pasado este tiempo, se encendió la luz correspondiente en el sistema de reacción y se mantuvo hasta eliminar completamente el color de la solución o un máximo de 180 min.

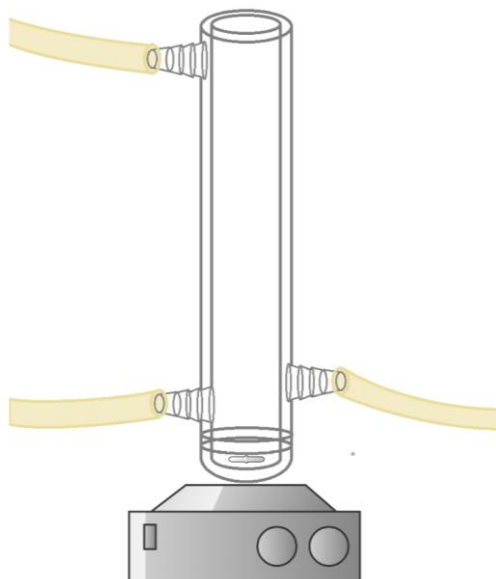


Figura 8. Esquema del sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas.

Capítulo 4

Resultados y discusión

El rendimiento y la eficiencia de los fotocatalizadores están relacionados a sus propiedades fisicoquímicas y estructurales, las cuales se consideran dependientes de su estructura, propiedades ópticas y superficiales. En este capítulo se analizaron y discutieron los resultados de los análisis DRX, espectroscopía UV-Vis, Raman y de fotoluminiscencia con el fin de conocer las propiedades estructurales, ópticas, texturales y superficiales, así como el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados.

4.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de los materiales sintetizados se evaluó por medio de la difracción de rayos X, donde los espectros obtenidos se muestran en la Figura 9. Los patrones de DRX de la serie $x\text{InTi}$ se compararon con las cartas cristalográficas del dióxido de titanio (PDF No. 021-1272) y de óxido de indio (PDF No. 006-0416). En el caso del material de referencia de TiO_2 puro (Ti-M), únicamente se comparó con la carta cristalográfica del dióxido de titanio.

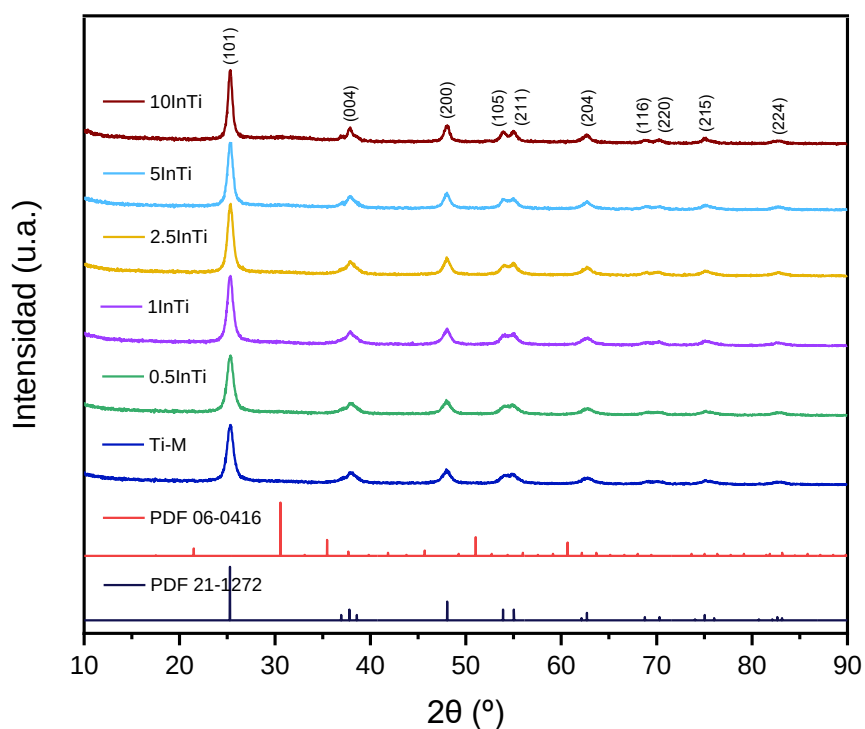


Figura 9. Patrón de DRX del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

En los difractogramas obtenidos de la muestra Ti-M se observan picos en las posiciones 25.36°, 37.87°, 47.97°, 53.92°, 55.05°, 62.74°, 68.95°, 70.33°, 75.13° y 82.70°, que de acuerdo con la carta cristalográfica PDF 021-1272, corresponden a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (224) de la fase cristalina anatasa del TiO₂. En el caso de la serie xInTi se observan los mismos picos en las posiciones 25.36°, 37.87°, 47.97°, 53.92°, 55.05°, 62.74°, 68.95°, 70.33°, 75.13° y 82.70°, demostrando la presencia del dióxido de titanio en fase anatasa en todas las muestras de la serie sintetizada. De igual forma, los resultados obtenidos nos muestran la ausencia de planos cristalinos asociados al In₂O₃, lo cual podría deberse a la alta dispersión del óxido de indio sobre la titania o a que las cantidades utilizadas se encuentran en el límite de detección del equipo con el que se llevó a cabo el análisis (Shchukin et al., 2004; Zhou et al., 2017).

Además de observarse que todas las muestras sintetizadas presentan la fase anatasa del TiO₂, también se aprecia una similitud en lo ancho y alto de los picos entre las muestras, lo cual está directamente relacionado con el tamaño de cristal de acuerdo a la ecuación de Scherrer (ec. 2). Como se observa en la Tabla 2, el tamaño de cristal obtenido del material de referencia Ti-M es de 11.5 nm, mientras que los materiales de la serie xInTi presentan tamaño de cristal similares al de referencia (promedio de 11.5 nm), lo cual indica que la adición del In₂O₃ no altera la estructura cristalina del TiO₂.

Tabla 2. *Tamaño de cristal obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer de la serie xInTi y el material de referencia Ti-M.*

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Ti-M	11.5
0.5InTi	11.4
1InTi	11.5
2.5InTi	11.6
5InTi	11.7
10InTi	11.5

4.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se determinaron por medio del análisis de espectroscopía UV-Vis, donde los valores resultantes de la conversión de R% se muestran en la Figura 10. Como se puede apreciar, tanto el espectro de la muestra Ti-M y los espectros de las muestras que contienen indio se encuentran dominados por la fase anatasa del TiO_2 con la caída del borde de absorción en el orden de los 385 nm con una ligera variación para las muestras de la serie $x\text{InTi}$, ya que la caída del borde de absorción para estos materiales se presenta en el orden de los 390-395 nm. Esta variación se encuentra asociada al desplazamiento del ancho de banda prohibida, el cual fue determinado haciendo uso del grafico de Tauc (Figura 11) (Reyes-Coronado et al., 2008).

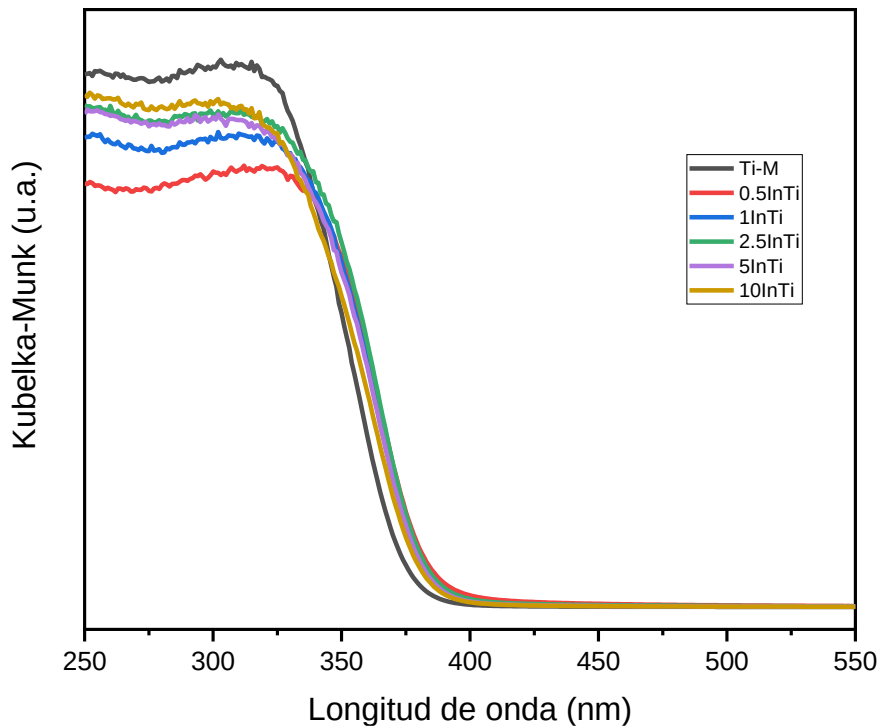


Figura 10. Espectros de UV-Vis del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

Para determinar el ancho de banda prohibida de los materiales, se realizó una aproximación utilizando el modelo de Tauc (ecuación 4). Los gráficos resultantes se muestran en la Figura 11 en donde se puede observar que, al igual que en los espectros de UV-Vis (Figura 10), el espectro de la muestra Ti-M y los espectros de las muestras que contienen indio se encuentran dominados por la fase anatasa del TiO_2 (Dong et al., 2015). Para determinar con mayor detalle la variación del ancho de banda prohibida de

las muestras de la serie $x\text{InTi}$ respecto al material de referencia Ti-M, en la Figura 12 se observan cada una de las aproximaciones del ancho de banda prohibida de los materiales sintetizados.

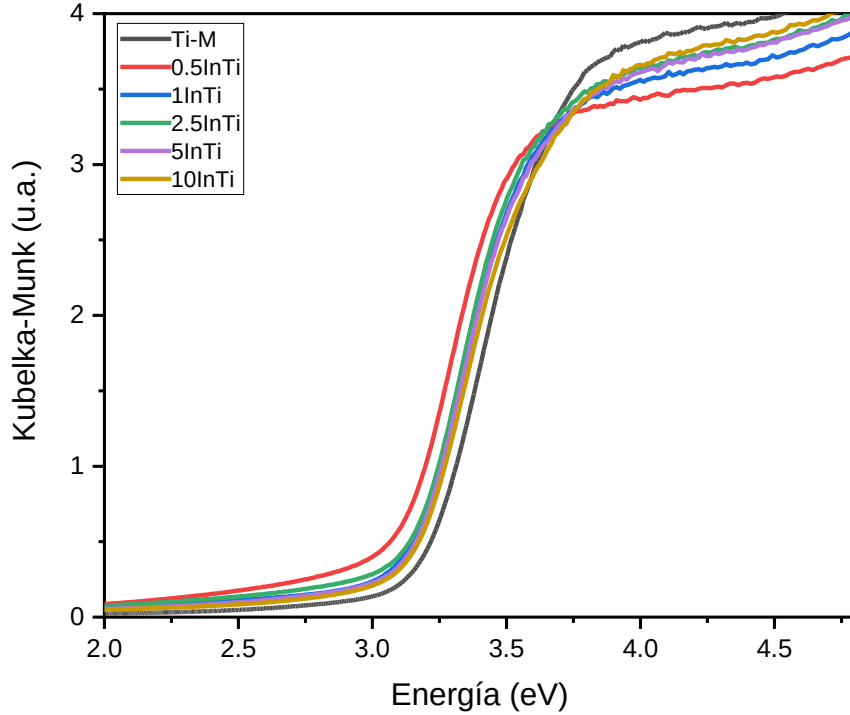


Figura 11. Energías de banda prohibida del material de referencia Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

El valor del material de referencia (Figura 12a) fue de 3.2 eV, lo cual coincide con el ancho de banda de la fase anatasa del dióxido de titanio (Dong et al., 2015). En el caso de los materiales que contienen indio se observa en los resultados obtenidos (Figura 12b-f), que la adición del In_2O_3 promueve una disminución en el valor del ancho de banda prohibida comparado con el material de referencia (promedio de 3.12 eV). Dicho valor es mayor a lo que se ha reportado previamente con este tipo de materiales (≈ 2.7 eV) (Mu et al., 2012; Friedmann & Caruso, 2021), esto debido a que las cantidades utilizadas de In_2O_3 son mayores a las utilizadas en este trabajo.

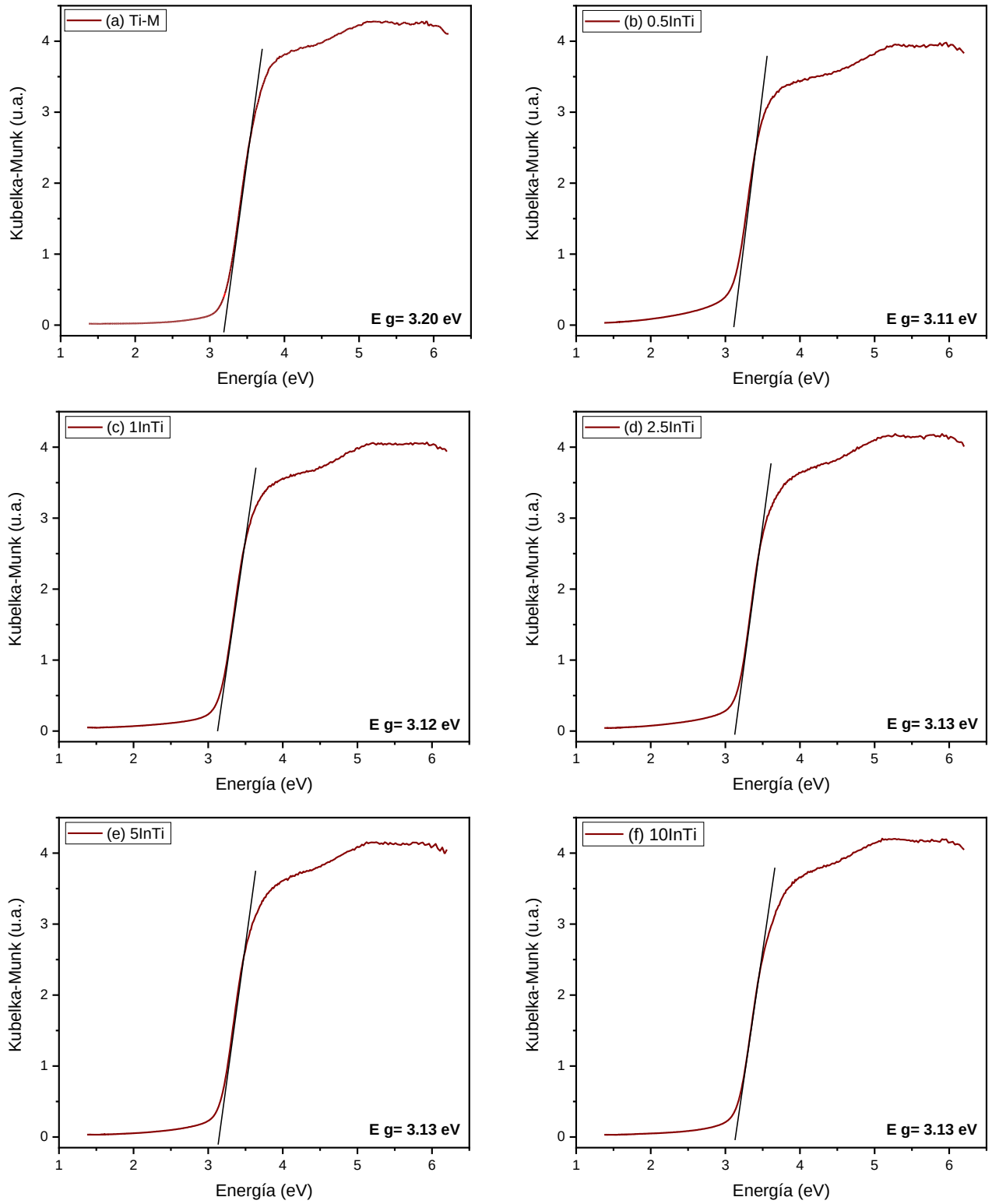


Figura 12. Energías de banda prohibida (a) del material de referencia Ti-M, la serie xInTi, con (b) 0.5InTi, (c) 1InTi, (d) 2.5InTi, (e) 5InTi y (f) 10InTi.

4.3 Área superficial, volumen y tamaño de poro.

El área superficial específica es una propiedad de los catalizadores que puede llegar a ser determinante para el rendimiento fotocatalítico de los materiales. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos tanto del área superficial específica, así como las propiedades texturales (volumen de poro y tamaño de poro) utilizando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el material Ti-M y los materiales de la serie xInTi.

Tabla 3. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos del material de referencia Ti-M y de la serie xInTi.

Muestra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{gr}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)
Ti-M	85.1	0,16	7.5
0.5InTi	82.3	0,15	7.2
1InTi	80.9	0,15	7.3
2.5InTi	79.6	0,15	7.1
5InTi	80.9	0,15	7.3
10InTi	78.7	0,15	7.2

Los resultados obtenidos muestran que el material de referencia Ti-M exhibe un área superficial BET de $85.1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, mientras que los materiales que contienen indio presentan una ligera disminución (en promedio $80.5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) sin una tendencia de incremento o disminución del área por la incorporación de las distintas cantidades de In_2O_3 . Esta misma tendencia se observa en el tamaño y volumen de poro, indicando que la adición del In_2O_3 a la superficie del TiO_2 provoca una ligera obstrucción en los poros y sitios activos de los fotocatalizadores, causando la disminución en el área superficial, volumen y tamaño de poro (Shchukin et al., 2004; Zhou et al., 2017). Sin embargo, debido a que la variación de las propiedades superficiales y texturales no son significativas, no se puede considerar que esta diferencia sea significativa para la degradación del colorante.

4.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos del material de referencia Ti-M y de las muestras de la serie xInTi se muestran en la Figura 13. En concordancia con los resultados de DRX (ver Figura 9), en los espectros resultantes se observa que los materiales sintetizados se encuentran principalmente dominados por la fase anatasa del TiO_2 debido a la presencia de los picos en 148 cm^{-1} , 203 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 520 cm^{-1} y 643 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos vibracionales E_g , E_g , B_{1g} , B_{1g} y E_g de la fase anatasa del TiO_2 (El-Deen et al., 2018). Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos a partir de los patrones de DRX, en los espectros Raman de la serie xInTi se observa la presencia de una banda muy débil en el orden de los 326 cm^{-1} (Figura 14) la cual corresponde al modo vibracional E_{1g} de la fase cúbica del In_2O_3 (Chen et al., 2008), se observa el desplazamiento de este pico hacia un mayor número de onda, el cual se puede atribuir al incremento de la movilidad de las cargas del TiO_2 (Tahir et al., 2016). Esta señal, incluso en las muestras que tienen un menor porcentaje de In_2O_3 , confirma la presencia del óxido de indio en la superficie del dióxido de titanio sin afectar su estructura cristalina y los modos activos de su superficie (Kadi et al., 2018).

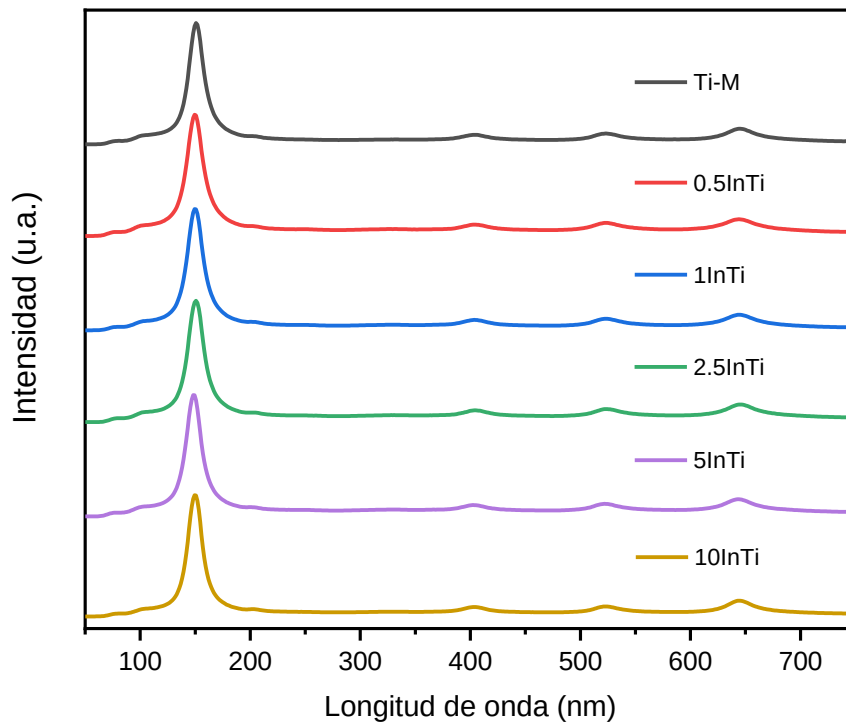


Figura 13. Espectros de Espectroscopía Raman del material de referencia Ti-M y los materiales de la serie xInTi ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

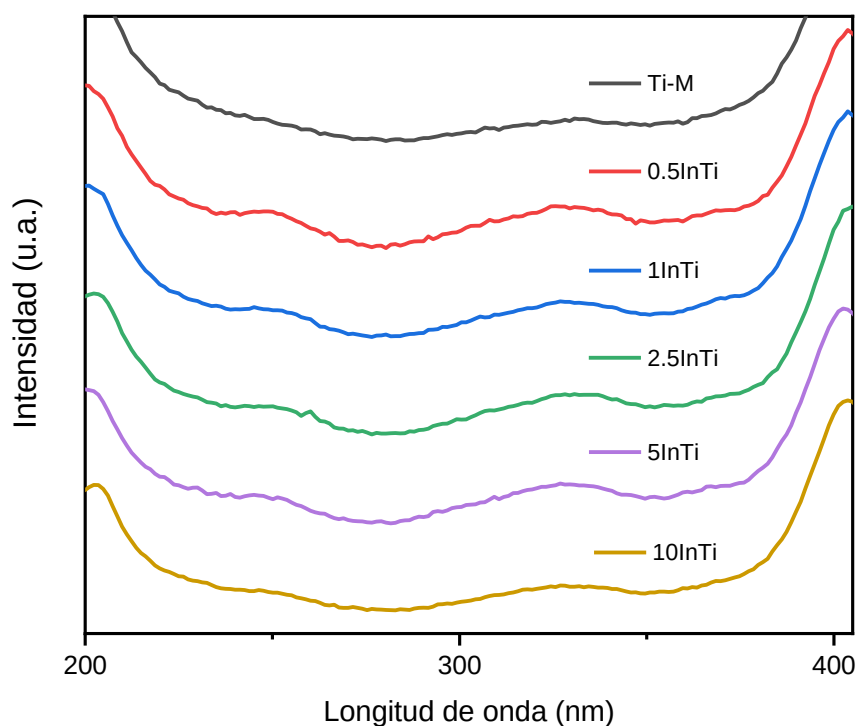


Figura 14. Espectros de Espectroscopía Raman del material de referencia Ti-M y los materiales de la serie $x\text{InTi}$ ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

4.5 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados (Ti-M y $x\text{InTi}$) se determinó mediante la reacción de degradación del colorante azul de metileno MB utilizando luz UV y luz visible. Los perfiles de degradación del colorante MB con luz UV obtenidos con cada uno de los catalizadores se muestran en la Figura 15.

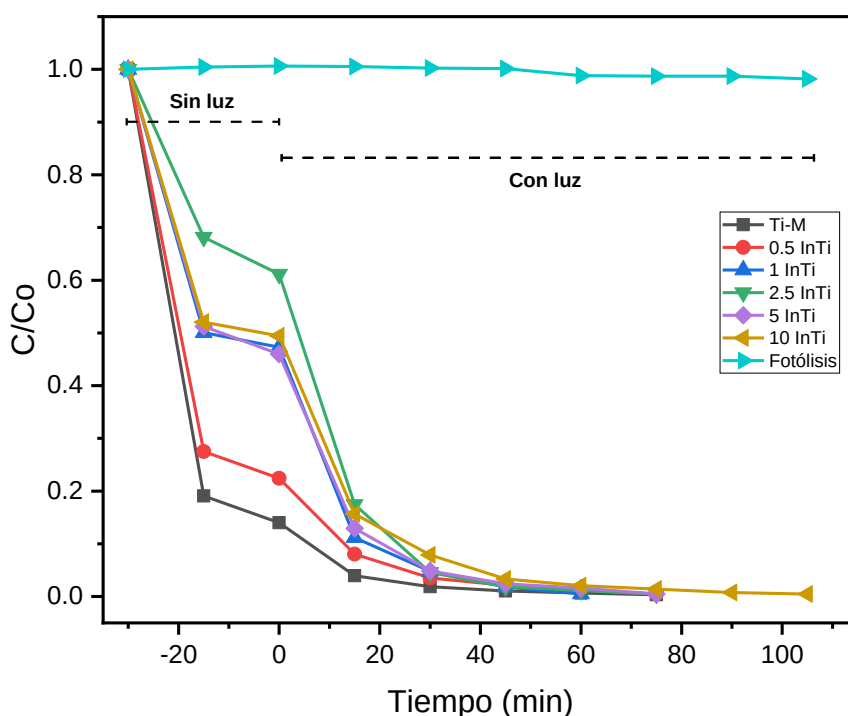


Figura 15. Perfiles de fotodegradación del colorante azul de metileno con el fotocatalizador Ti-M y la serie $x\text{InTi}$ bajo luz UV ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

Previo al estudio de adsorción y actividad fotocatalítica de los materiales, se determinó el efecto de la luz UV-A, por si sola, sobre el colorante azul de metileno (fotólisis). Los resultados demuestran que la fuente de irradiación utilizada no genera un efecto significativo en la descomposición del colorante MB (descomposición de 1.8%). Después de esto, se evaluó la adsorción de colorante de las muestras sintetizadas (zona sin luz), donde se observa que el material de referencia adsorbe en el orden del 86% del colorante, mientras que los materiales 0.5InTi, 1InTi, 2.5InTi, 5InTi y 10InTi adsorbieron el 78%, 53%, 39%, 55% y 51%, respectivamente. Asimismo, en la zona con luz se puede observar que todos los materiales lograron degradar el 100% del colorante a distintos tiempos. El material Ti-M lo hace en 60 min, mientras que el material 0.5InTi 75 min, el 1InTi 60 min, el 2.5InTi 75 min, el 5InTi 75 min y el 10InTi 105 min. Al comparar los tiempos de degradación empleados por los fotocatalizadores de la serie $x\text{InTi}$ se aprecia que el material 1InTi tarda el mismo tiempo que el material de referencia (60 min) en degradar el 100% del colorante (adsorción y fotoactividad), mientras que los demás fotocatalizadores tardan más tiempo en remover el total del colorante, sin embargo, para poder determinar la actividad fotocatalítica (verdadera) se determinó la constante cinética (k) de cada reacción, considerándola de pseudo primer orden (ver Figura 16). Al comparar los valores de k , se observa que los materiales que contienen 1, 2.5 y 5% de In_2O_3

presentaron mayor actividad fotocatalítica (0.073 , 0.0638 y 0.0572 min^{-1}) que el material de referencia Ti-M (0.0478 min^{-1}). Mientras que los fotocatalizadores 0.5InTi y 10InTi mostraron fotoactividad similar o menor (0.0492 y 0.0426 min^{-1} , respectivamente) que el fotocatalizador de referencia. Asimismo, se puede observar que el fotocatalizador que presentó mayor actividad fue el 1InTi . Este incremento en la fotoactividad, puede ser atribuido a que la adición del In_2O_3 en la superficie del TiO_2 retarda el tiempo de recombinación de los pares electrón-hueco de la titania, provocando que los materiales sean más fotoactivos.

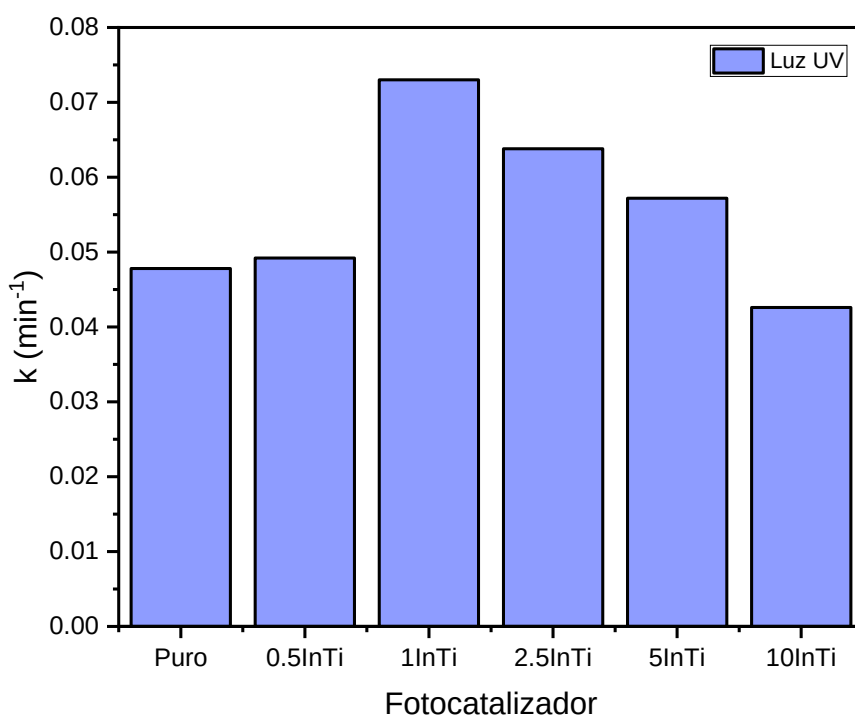


Figura 16. Constante cinética (k) de degradación de azul de metileno de la muestra Ti-M y de la serie $x\text{InTi}$ bajo luz UV ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

Los perfiles de degradación del colorante MB con luz visible de los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura 17. Previo al estudio de adsorción y actividad fotocatalítica de los catalizadores, se determinó el efecto de la luz visible, por si sola, sobre el colorante azul de metileno (fotólisis). Los resultados demuestran que la fuente de luz visible utilizada no genera un efecto significativo en la descomposición del colorante, misma situación que con la luz UV. Luego de esto, se evaluó la adsorción del colorante en las muestras sintetizadas (zona sin luz), donde se observa que el material de referencia adsorbe el 84% del colorante, mientras que los materiales 0.5InTi , 1InTi , 2.5InTi y 10InTi adsorbieron el 74%, 52%, 40%, 54% y 51%, respectivamente. También,

en la zona con luz se puede observar que solamente el material de referencia Ti-M y los materiales 0.5InTi y 1InTi logran degradar (adsorción y fotoactividad) el 100% del colorante en 180 min, mientras que los demás fotocatalizadores (2.5InTi y 10InTi) lograron remover el 95% del colorante en el mismo tiempo.

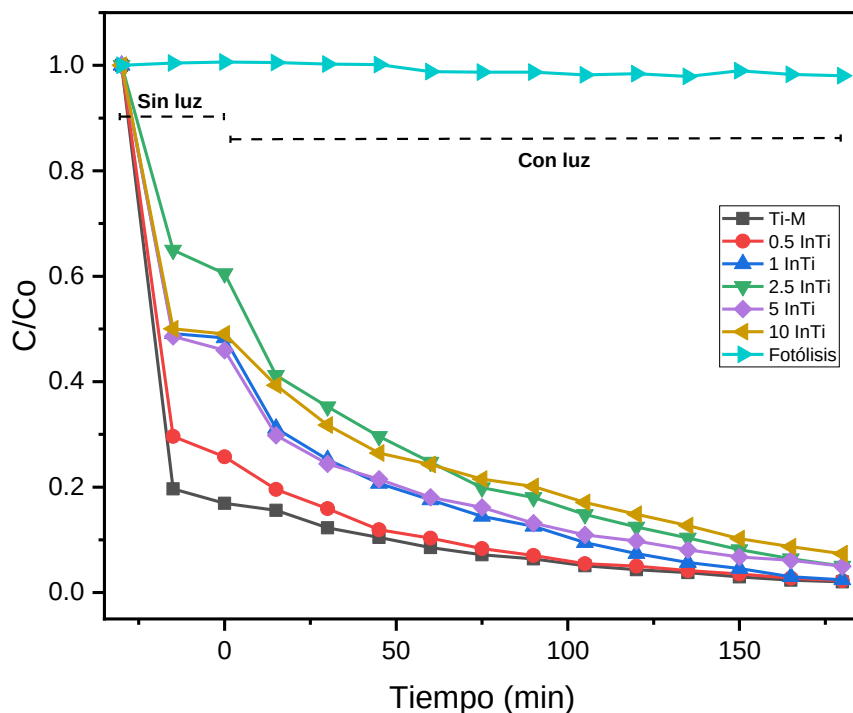


Figura 17. Perfiles de fotodegradación del colorante azul de metileno con el fotocatalizador Ti-M y la serie xInTi bajo luz visible ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

Para conocer la actividad fotocatalítica (verdadera) de cada uno de los fotocatalizadores, se determinó la k considerando la reacción de pseudo primer orden ($R_2 = 0.9986$) (Figura 18). Al comparar los valores de k , se observa que los materiales que contienen 0.5, 1 y 2.5% de In_2O_3 presentaron mayor actividad fotocatalítica (0.0134 , 0.0156 y 0.0128 min^{-1}) que el material de referencia Ti-M (0.012 min^{-1}). Mientras que los fotocatalizadores 5InTi y 10InTi mostraron una fotoactividad (0.0111 y 0.009 min^{-1} , respectivamente) menor que el fotocatalizador de referencia. De igual manera, se puede observar que el fotocatalizador que presentó mayor actividad fue el 1InTi, mismo resultado que el obtenido con luz UV. Este incremento en fotoactividad demuestra que la adición de una cantidad adecuada del óxido de indio promueve que los materiales sean fotoactivos bajo luz visible.

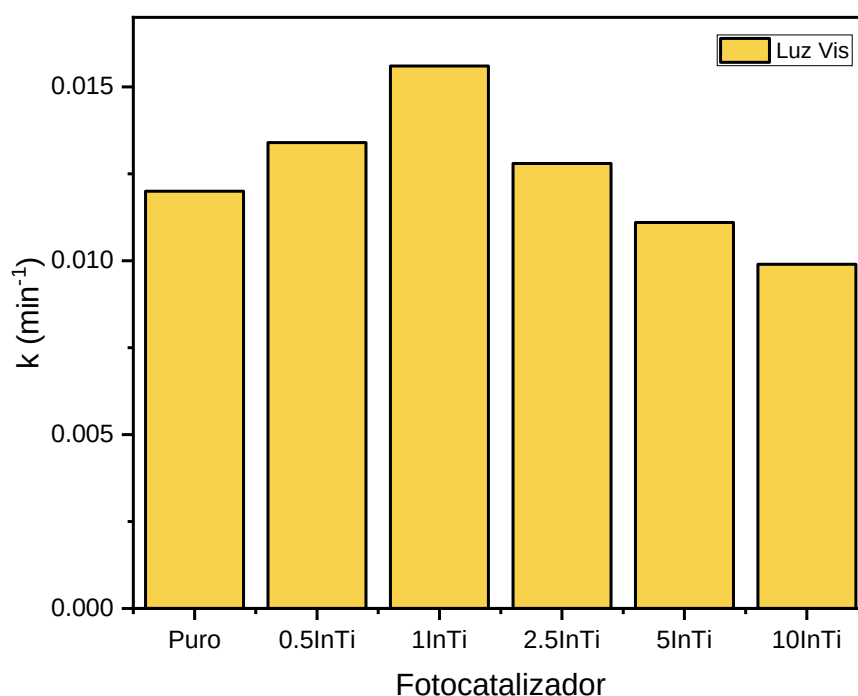


Figura 18. Constante cinética (k) de degradación de azul de metileno de la muestra Ti-M y de la serie $x\text{InTi}$ bajo luz visible ($x=0.5$; 1; 2.5; 5 y 10).

4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Con el fin de entender la mejora en la fotoactividad obtenida con algunos de los materiales de la serie $x\text{InTi}$, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de fotoluminiscencia y los resultados obtenidos de cada uno de los materiales (bajo excitación con luz UV y visible) se muestran en la Figura 19. Los resultados muestran que los materiales sintetizados presentan un pico a 457 nm (Figura 19a) el cual está relacionado con la fase anatasa del TiO_2 y su emisión puede atribuirse a defectos superficiales; y otro a 531 nm (Figura 19b), donde ambos tienen una relación directa con los procesos de recombinación de los portadores de carga del TiO_2 (Kadi et al., 2018). Se observa que todos los materiales sintetizados presentan el mismo comportamiento, donde la única diferencia es que los espectros obtenidos de la serie $x\text{InTi}$ presentan una intensidad menor en comparación al Ti-M para luz UV (Figura 19a) y luz visible (Figura 19b). Se sabe que existe una relación directa entre la intensidad del espectro de PL con el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco, donde se dice que los materiales que tengan menor intensidad presentan menor número de recombinaciones de los portadores de carga, por lo que son más fotoactivos (Mu et al., 2012).

Como se observa en el gráfico (Figura 19), los resultados de PL concuerdan con los perfiles de degradación obtenidos, donde el material que presentó menor intensidad tanto en la excitación con luz UV (365nm, Figura 19a) y con luz visible (425 nm, 19b) es el material que presentó mejor actividad fotocatalítica (1InTi). Esto demuestra que la adición del In_2O_3 en la superficie disminuye el número de recombinaciones, obteniendo fotocatalizadores más activos (Mu et al., 2012).

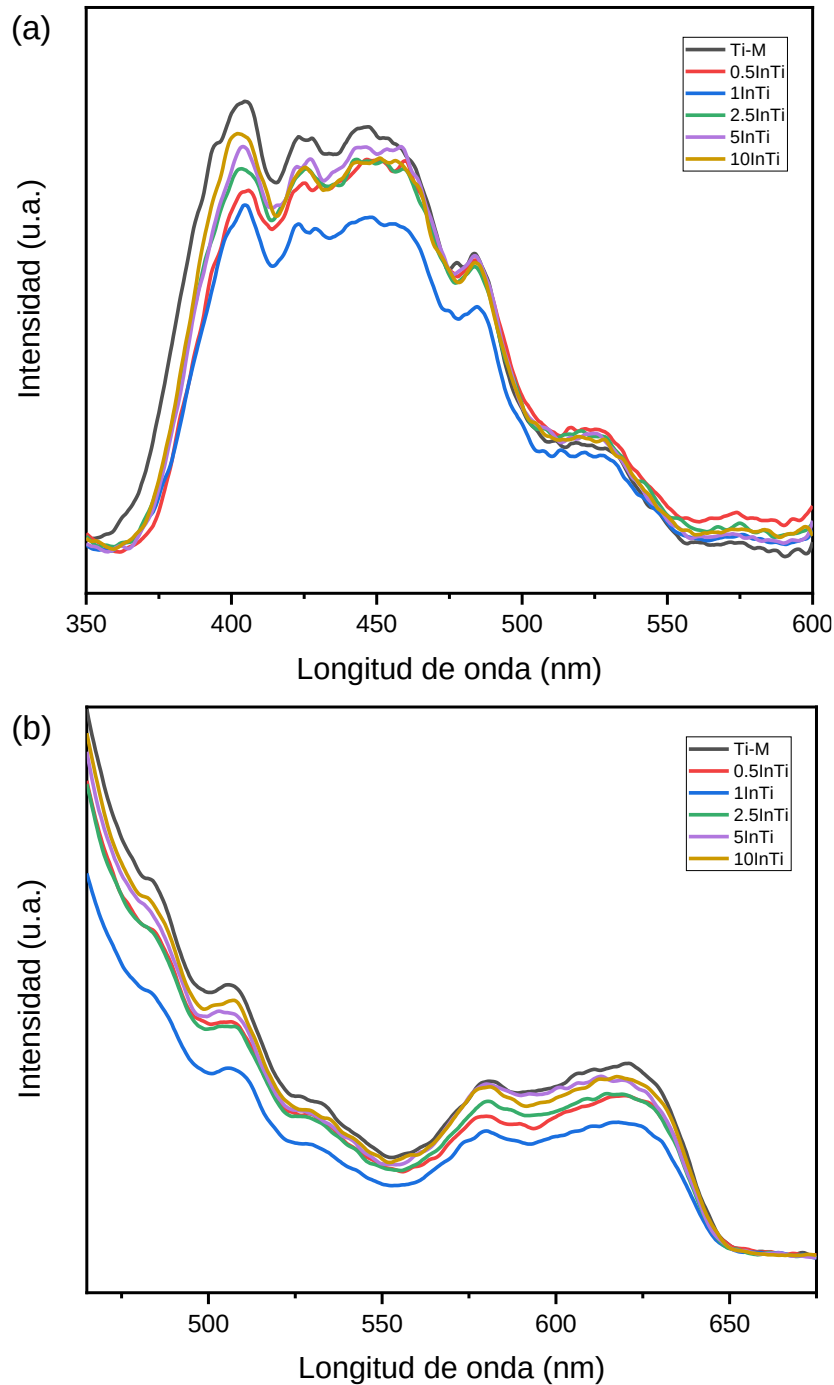


Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia d del material de referencia Ti-M y de la serie $x\text{InTi}$ (a) excitación a 365 nm y (b) excitación a 425 nm ($x = 0.5, 1, 2.5, 5$ y 10).

Con base en los resultados obtenidos, en la Figura 20 se muestra un esquema de reacción propuesto para los fotocatalizadores 1InTi, 2.5InTi y 10InTi bajo luz UV. Debido a que la posición de la BC y la BV del TiO_2 (-0.4 eV y 2,8 eV, respectivamente) se sitúan por debajo de las del In_2O_3 (-0.63 eV y 2.17 eV, respectivamente), de acuerdo con el NHE (Normal Hydrogen Electrode), cuando ocurre una excitación con luz UV-A, los electrones de la BC del In_2O_3 se mueven a la BC del TiO_2 dejando huecos en la BV del In_2O_3 , facilitando el movimiento de electrones y retardando los tiempos de recombinación (Kadi et al., 2018). Por lo tanto, las moléculas de oxígeno reaccionan con los e^- en la superficie del TiO_2 produciendo radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y $\cdot\text{OH}^\circ$ que son fuertes agentes oxidantes que promueven la descomposición del MB. Debido a la posición de la BV del In_2O_3 , los huecos (h^+) promueven la oxidación directa del colorante MB (Zhong et al., 2014). Por lo que los $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ y $\cdot\text{OH}^\circ$ fotogenerados son las especies activas que promueven la degradación del colorante MB.

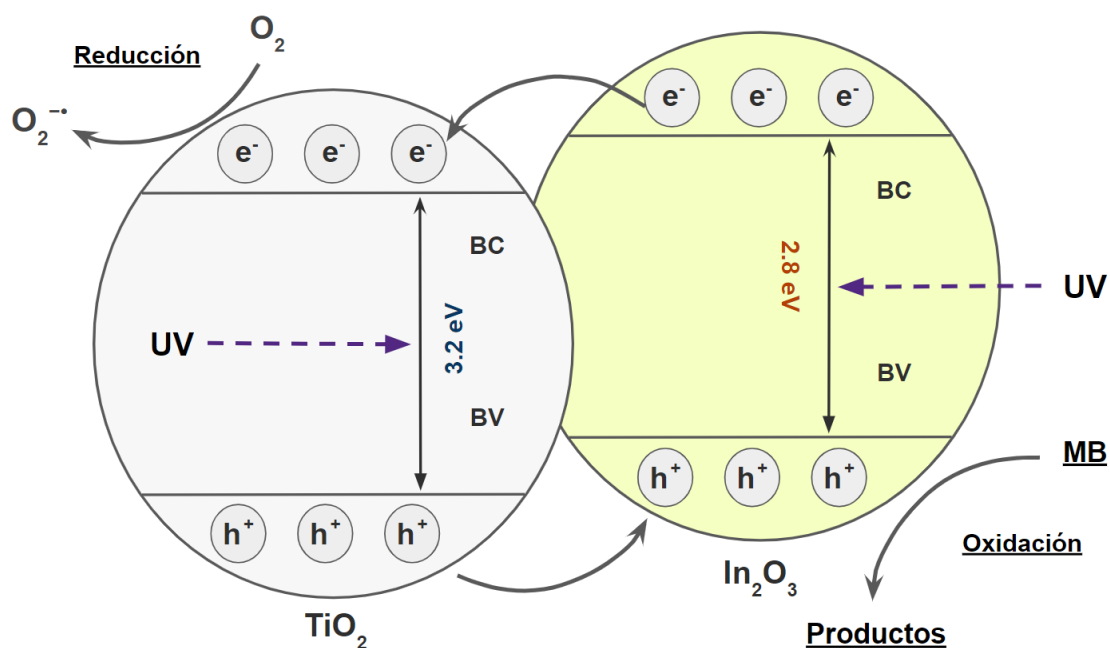


Figura 20. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz UV de los materiales de la serie $x\text{InTi}$ ($x = 0.5, 1, 2.5, 5$ y 10) (Zhong et al., 2014).

En la Figura 21 se muestra un esquema de reacción propuesto para explicar la fotoactividad bajo luz visible de los fotocatalizadores más activos de la serie $x\text{InTi}$ (0.5InTi, 1InTi y 2.5InTi). Al igual que en el mecanismo anterior, debido a la posición de la BC y la BV del TiO_2 se sitúan por debajo de las del In_2O_3 , cuando ocurre la excitación

bajo luz visible, los electrones de la BC del In_2O_3 se mueven libremente a la BC del TiO_2 . Esto promueve el movimiento de electrones retardando los tiempos de recombinación del fotocatalizador y la producción de especies oxidativas en la superficie del TiO_2 , que actuarán junto con los $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ y $\cdot\text{OH}^\circ$ fotogenerados en la superficie del In_2O_3 para degradar el colorante MB (Du et al., 2019; Friedmann & Caruso, 2021).

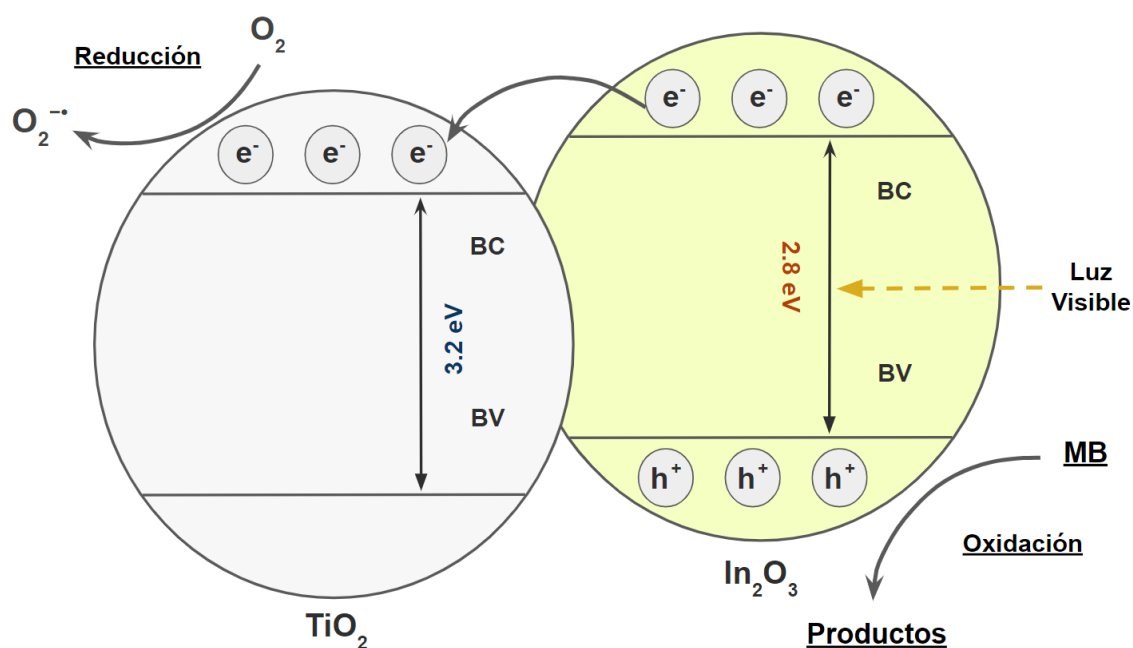


Figura 21. Mecanismo de reacción fotocatalítica bajo luz visible de los materiales de la serie $x\text{InTi}$ ($x = 0.5, 1, 2.5, 5$ y 10) (Friedmann & Caruso, 2021).

Capítulo 5

Conclusiones

Se prepararon materiales nanocompuestos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante la síntesis por microemulsión inversa con mayor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio puro en la degradación del colorante MB.

Los resultados de DRX demostraron que todos los materiales sintetizados presentan la fase cristalina anatasa del dióxido de titanio, mientras que con los resultados de espectroscopía Raman se demuestra la obtención de In_2O_3 en la superficie del TiO_2 .

La incorporación del In_2O_3 sobre el TiO_2 permitió disminuir el ancho de banda prohibida de 3.2 eV, para el material de referencia Ti-M, a 3.12 eV (en promedio) para los materiales de la serie $x\text{InTi}$.

El fotocatalizador con 1% mol de In_2O_3 (1InTi) resultó ser el material con mayor actividad fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno tanto con luz UV como con luz visible.

Los resultados de fotoluminiscencia demostraron que el mejor fotocatalizador (1InTi) es el que menos fotoluminiscencia emite, lo que indica que en este material hay una menor tasa de recombinación de los pares electrón-hueco y en consecuencia su actividad aumenta un 56% y 28% respecto a la titania pura, con luz UV y luz visible respectivamente.

5.1 Trabajo a Futuro

- Evaluar el nivel de mineralización del colorante MB obtenido con los distintos fotocatalizadores sintetizados.
- Realizar diferentes modificaciones estructurales para optimizar los sistemas de reacción del dióxido de titanio para la transferencia de electrones mediante el dopaje metal/TiO₂.
- Decorar la superficie de los materiales sintetizados con metales nobles para intentar incrementar la actividad fotocatalítica.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los nanocompuestos In₂O₃-TiO₂ en la reacción de fotoreducción de CO₂.

Capítulo 6

Referencias

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Emerging Green Chemical Technology*, 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/JA01269A023/ASSET/JA01269A023>
- Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1), 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
- Chakraborty, A. K., & Kebede, M. A. (2011). Efficient Decomposition of Organic Pollutants Over In₂O₃/TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst Under Visible Light Irradiation. *Journal of Cluster Science* 2011 23:2, 23(2), 247–257. <https://doi.org/10.1007/S10876-011-0425-Z>
- Chen, Y., Zhou, X., Zhao, X., He, X., & Gu, X. (2008). Crystallite structure, surface morphology and optical properties of In₂O₃–TiO₂ composite thin films by sol–gel method. *Materials Science and Engineering: B*, 151(2), 179–186. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2008.05.019>
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Dey, A., & Gogate, P. R. (2021). Nanocomposite photocatalysts-based wastewater treatment. *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, 779–809. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00022-2>

- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2004). PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES, 7-34.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.04.038>
- Du, Q., Ma, J., Shao, X., Wang, W., & Tian, G. (2019). Core-shell structured TiO₂@In₂O₃ for highly active visible-light photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, 714, 208–212. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.11.004>
- El-Deen, S. S., Hashem, A. M., Abdel Ghany, A. E., Indris, S., Ehrenberg, H., Mauger, A., & Julien, C. M. (2018). Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics*, 24(10), 2925–2934. <https://doi.org/10.1007/S11581-017-2425-Y/TABLES/1>
- Elavarasan, M., Uma, K., & Yang, T. C. K. (2021). Nanocubes phase adaptation of In₂O₃/TiO₂ heterojunction photocatalysts for the dye degradation and tracing of adsorbed species during photo-oxidation of ethanol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 120, 169–177. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2021.03.008>
- Faraldos, M. & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales / Marisol Faraldos y Consuelo Goberna (eds.). (2a. edición revisada y aumentada.). Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Friedmann, D., & Caruso, R. A. (2021). Indium Oxides and Related Indium-based Photocatalysts for Water Treatment: Materials Studied, Photocatalytic Performance, and Special Highlights. *Solar RRL*, 5(7), 2100086. <https://doi.org/10.1002/SOLR.202100086>
- Ghime, D., & Ghosh, P. (2020). Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. *Advanced*

Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects.
<https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.90192>

Inyinbor, A.A, Adebesein, B.O., Oluyori, A.P., Adelani-Akande, T.A., Dada, A.O. & Oreofe T.A. (2018). Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact. Water Challenges of an Urbanizing World.
<https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.72018>

Jalali, K., Pajootan, E., & Bahrami, H. (2019). Elimination of hazardous methylene blue from contaminated solutions by electrochemically magnetized graphene oxide as a recyclable adsorbent. *Advanced Powder Technology*, 30(10), 2352–2362.
<https://doi.org/10.1016/J.APT.2019.07.018>

Kadi, M. W., Ismail, A. A., Mohamed, R. M., & Bahnemann, D. W. (2018). Photodegradation of the herbicide imazapyr over mesoporous In₂O₃-TiO₂ nanocomposites with enhanced photonic efficiency. *Separation and Purification Technology*, 205, 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.05.013>

Kubacka, A., Caudillo-Flores, U., Barba-Nieto, I., Muñoz-Batista, M. J., & Fernández-García, M. (2020). Microemulsion: A versatile synthesis tool for photocatalysis. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 49, 42–59.
<https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2020.04.009>

Lalitha K., Kumari V. D. & Subramaniam M. (2014). In₂O₃/TiO₂ nano photocatalysts for solar hydrogen production from methanol: water mixtures. *Indian Journal of Chemistry*, 53A, 472-477.

Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORI.2019.09.001>

- Linden, K. G., & Mohseni, M. (2014). Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. *Comprehensive Water Quality and Purification*, 2, 148–172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1>
- Liu, Y., Li, Z., Green, M., Just, M., Li, Y. Y., & Chen, X. (2017). Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(19), 193003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA6500>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LI VESLIDES.MP4
- Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 397–417. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2010.09.027>
- McKeen, L. W. (2017). Introduction to Plastics and Polymers. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 21–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-50859-9.00002-6>
- Mo, S. di, & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- Mu, J., Chen, B., Zhang, M., Guo, Z., Zhang, P., Zhang, Z., Sun, Y., Shao, C., & Liu, Y. (2012). Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(1), 424–430. <https://doi.org/10.1021/am201499r>

- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances En Química*, 12(3), 45–59.
- Patel, H., & Vashi, R. T. (2015). Feasibility of Naturally Prepared Adsorbent. Characterization and Treatment of Textile Wastewater, 73–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802326-6.00003-4>
- Perović, K., dela Rosa, F. M., Kovačić, M., Kušić, H., Štangar, U. L., Fresno, F., Dionysiou, D. D., & Božić, A. L. (2020). Recent Achievements in Development of TiO₂-Based Composite Photocatalytic Materials for Solar Driven Water Purification and Water Splitting. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 1338, 13(6), 1338. <https://doi.org/10.3390/MA13061338>
- Ravichandran, K., Praseetha, P. K., Arun, T., & Gobalakrishnan, S. (2018). Synthesis of Nanocomposites. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 141–168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00006-3>
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>
- Saharan, V. K., Pinjari, D. v., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, 141–191. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9>
- Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130595>

- Sathish Kumar, K., Rohit Narayanan, K. R., Siddarth, S., Pavan Kumar, R., Badri Narayan, R., Goutham, R., & Samynaathan, V. (2018). Synthesis of MgO/TiO₂ Nanocomposite and Its Application in Photocatalytic Dye Degradation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(8). <https://doi.org/10.1515/IJCRE-2017-0136/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Shchukin, D., Poznyak, S., Kulak, A., & Pichat, P. (2004). TiO₂-In₂O₃ photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2–3), 423–430. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00386-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00386-1)
- Sievers, M. (2011). Advanced Oxidation Processes. *Treatise on Water Science*, 4, 377–408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>
- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 40(1), 212–229. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2011.07.012>
- Sperling, V. M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal* (Vol. 6). IWA Publishing (Intl Water Assoc). <https://doi.org/10.2166/9781780402086>
- Tahir, M., Tahir, B., Saidina Amin, N. A., & Alias, H. (2016). Selective photocatalytic reduction of CO₂ by H₂O/H₂ to CH₄ and CH₃OH over Cu-promoted In₂O₃/TiO₂ nanocatalyst. *Applied Surface Science*, 389, 46–55. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.155>
- Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2016). Performance analysis of nanostructured NiO–In₂O₃/TiO₂ catalyst for CO₂ photoreduction with H₂ in a monolith photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, 285, 635–649. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.033>

- The American River Water Education Center (2020, 4 noviembre). Worldwide Water Supply. Bureau of Reclamation. Recuperado 4 de enero de 2022, de <https://www.usbr.gov/mp/arwec/watInyLeller-facts-ww-water-sup.html>
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137222>
- Wasewar, K. L., Singh, S., & Kansal, S. K. (2020). Process intensification of treatment of inorganic water pollutants. *Inorganic Pollutants in Water*, 245–271. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00013-5>
- Weiner, R., & Matthews, R. (2003). *Environmental Engineering* (4th Revised ed.). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-075067294-8/50004-X>
- Xiao, C., Tan, Z., Wang, C., Yang, X., Zhang, G., & Pan, H. (2018). Fabrication of In₂O₃/TiO₂ nanotube arrays hybrids with homogeneously developed nanostructure for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Materials Research Bulletin*, 106, 197–203. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2018.05.022>
- Zhong, J., Li, J., Zeng, · Jun, Xiyang He, ·, Huang, S., Jiang, W., & Li, M. (2014). Enhanced photocatalytic activity of In₂O₃-decorated TiO₂. *Appl Phys A*, 115, 1231–1238. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7965-z>
- Zhou, X., Wu, J., Li, Q., Zeng, T., Ji, Z., He, P., Pan, W., Qi, X., Wang, C., & Liang, P. (2017). Carbon decorated In₂O₃/TiO₂ heterostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Catalysis*, 355, 26–39. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2017.09.006>