



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

*SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE ZrO_2-TiO_2 PARA
LA ELIMINACIÓN DE AZUL DE METILENO (MB)
COMO UN CONTAMINANTE PRESENTE EN EL AGUA*

Tesis

Para obtener el título de

Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

Rosa Isela Matias Tovilla

Director de tesis:

Codirector de tesis:

Dr. Uriel Caudillo Flores

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez



Ensenada, Baja California, México 7 de junio 2023



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

*Síntesis de nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 para la eliminación de azul de metileno (MB)
como un contaminante presente en el agua.*

Tesis

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniera en Nanotecnología

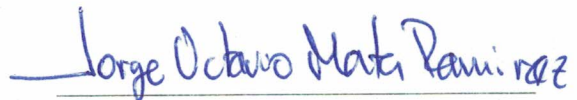
Presenta:

Rosa Isela Matias Tovilla


Aprobada por:



Dr. Uriel Caudillo Flores
Director



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Codirector



Dr. Javier Alonso López Medina
Sinodal



Dr. Guillermo Amaya Parra
Sinodal



Dra. Karina Portillo Cortez
Sinodal

Resumen

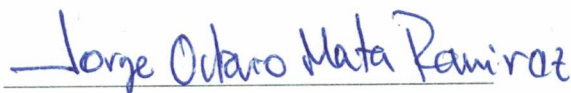
De la tesis de Rosa Isela Matias Tovilla, presentada como requisito para la obtención del título de INGENIERA EN NANOTECNOLOGÍA. Ensenada, Baja California, junio de 2023.

Síntesis de nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 para la eliminación de azul de metileno (MB) como un contaminante presente en el agua.

Resumen aprobado por:



Dr. Uriel Caudillo Flores
Director



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Codirector

Por mucho tiempo se han estudiado diferentes tipos de materiales fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes presentes en el agua, principalmente el dióxido de titanio (TiO_2), el cual es un semiconductor que tiene varias aplicaciones como producción de hidrógeno, producción de combustibles a partir de la reducción del dióxido de carbono (CO_2), así como la remoción de contaminantes del aire y del agua. Sin embargo, una de las principales limitantes de este fotocatalizador es la recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados, la cual disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por ello, es necesario aumentar la fotoeficiencia del TiO_2 para que sea capaz de realizar el proceso fotocatalítico de manera eficiente, esto se puede lograr mediante la modificación de su superficie lo que da como resultado un nanocompuesto que mejora la eficiencia fotocatalítica. En el presente trabajo se sintetizaron nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones (0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% y 5% mol) de los cuales se demostró, mediante el estudio propiedades estructurales, ópticas y morfológicas y ensayos de degradación en luz ultravioleta y visible, que el nanocompuesto que contiene 1% mol de ZrO_2 presento mayor actividad fotocatalítica, en la degradación de azul de metileno (MB), que los otros materiales nanocompuestos y el catalizador TiO_2 puro.

Palabras clave: *Fotocatálisis, nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 , microemulsión inversa, azul de metileno.*

Abstract

From the thesis of Rosa Isela Matias Tovilla, presented as a requirement to obtain the degree of ENGINEER IN NANOTECHNOLOGY. Ensenada, Baja California, June 2023.

Synthesis of ZrO₂-TiO₂ nanocomposites for the removal of methylene blue (MB) as a contaminant present in water.

Abstract approved by:



Dr. Uriel Caudillo Flores
Advisor



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Co-advisor

For a long time, different types of photocatalytic materials have been studied for the removal of pollutants present in water, mainly titanium dioxide: TiO₂, which is a semiconductor that has several applications such as hydrogen production, fuel production from the reduction of carbon dioxide (CO₂), as well as the removal of pollutants from air and water. However, one of the main limitations of this photocatalyst is the recombination of the photogenerated electron/hole pairs, which decreases the efficiency of the photocatalytic process. Therefore, it is necessary to increase the photoefficiency of TiO₂ so that it is able to perform the photocatalytic process efficiently, this can be achieved by modifying its surface resulting in a nanocomposite that improves photocatalytic efficiency. In the present work, ZrO₂-TiO₂ nanocomposites were synthesized at different concentrations (0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% and 5% mol) of which it was demonstrated, through the study of structural, optical and morphological properties and degradation tests in ultraviolet and visible light, that the nanocomposite of ZrO₂-TiO₂ at 1% mol obtained the highest photocatalytic activity in the degradation of methylene blue (MB) using as reference material the e TiO₂ pure.

Keywords: Photocatalysis, ZrO₂-TiO₂ nanocomposites, reverse microemulsion, methylene blue.

Dedicatoria

El presente trabajo va en dedicado principalmente a mi asesor Uriel Caudillo Flores, ya que gran parte mi conocimiento adquirido en área de fotocatalisis es gracias a él, siendo un excelente guía para la realización de mi tesis.

Dedico mi Tesis a la Sra. Edda Jauregui y Sr. Oscar Villavicencio, ya que fueron parte fundamental de mi recorrido profesional, me acogieron como otra hija y parte de este éxito les pertenece a ellos.

A mi familia, que, a pesar de la distancia, sé que me mandaron los mejores deseos para que continuara con mis estudios y no me diera por vencida.

A mis amigos, principalmente a Paula Alejandra, ya que me acompañó en este recorrido como una hermana apoyándome en cada paso. A todos aquellos que estuvieron presente dándome su cariño y apoyo incondicional.

Finalmente, me dedico este trabajo ya que es el fruto del esfuerzo de muchos años, demostrando que puedo ser capaz de cumplir mis sueños y metas. Dedico este trabajo a esa chica que llegó a esta ciudad hace algunos años con miedo e incertidumbre, pero con ganas de salir adelante y cumplir el sueño de realizar una carrera universitaria. Aprendí mucho durante este proceso reí, lloré y me enojé muchas veces, por lo que entendí que el camino no es fácil para cumplir mis metas, pero tampoco es imposible si me mantengo resiliente.

“El carácter no puede ser desarrollado en tranquilidad y quietud. Sólo a través de las pruebas se puede fortalecer el alma, despejar la visión, inspirar ambición y lograr el éxito.”

-Helen Keller

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Baja California siendo mi alma máter para poder realizar la carrera universitaria de Ingeniería en Nanotecnología. A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo profesional.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones para poder desarrollar el presente trabajo. Así como al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el apoyo recibido para el desarrollo de esta Tesis a través de los proyectos IA-104422, IN-110922 e IN-104422.

Al Dr. Uriel Caudillo Flores por asesorarme y guiarme en la realización de mi Tesis, por compartir sus conocimientos en el área de fotocatalisis, agradezco enormemente su paciencia y tiempo dedicado.

A mi codirector de tesis el Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez, por ser un maestro paciente y comprensivo. A mi comité de sinodales conformado por el Dr. Javier Alonso López Medina, Dr. Guillermo Amaya Parra y la Dra. Karina Portillo Cortez; por su tiempo dedicado y guía para la finalización del presente trabajo.

A la Sra. Edda Jauregui y el Sr. Oscar Villavicencio, por estar presente en mi formación profesional y ser un apoyo cuando más lo necesitaba ya que me hicieron parte de su familia y mis logros también les pertenece.

A mi mejor amiga Paula Alejandra, que se ha portado como una hermana en todos estos años, por acompañarme en mis momentos más felices y tristes siendo mi soporte espalda con espalda, ambas hemos compartido demasiados momentos durante este recorrido y parte de esta felicidad también es de ella.

A mis amigos, familiares y conocidos que me apoyaron durante mi formación académica de diferentes formas, mandando buenos deseos y palabras de aliento para continuar en este camino.

Índice

Resumen	III
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
Índice	VII
Índice de imágenes.....	IX
Índice de tablas	XI
Nomenclatura.....	XII
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Contaminación del agua por colorantes.....	1
1.3. Justificación	5
1.4. Hipótesis	6
1.5. Objetivos.....	6
Capítulo 2: Antecedentes.....	7
2.1 Fotocatálisis heterogénea	7
2.2 Dióxido titanio (TiO ₂).....	9
2.3 Nanocompuestos	12
2.4 Microemulsión inversa	12
2.5 Nanocompuestos de ZrO ₂ -TiO ₂	13
Capítulo 3: Desarrollo experimental.....	14
3.1 Síntesis de ZrO ₂ -TiO ₂ por el método de microemulsión inversa.....	14

3.2 Técnicas de caracterización	16
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	16
3.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	17
3.2.3 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	18
3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	19
3.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).....	19
3.3 Ensayos de degradación.....	20
Capítulo 4: Resultados y discusión	21
4.1 Análisis cristalográfico por difracción de rayos X (XRD)	21
4.2 Espectroscopia UV-Vis.....	22
4.3 Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (BET).....	25
4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
4.5 Actividad fotocatalítica.....	29
4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)	33
Capítulo 5: Conclusiones	36
5.1 Trabajo a futuro	37
Capítulo 6: Referencias	38

Índice de imágenes

Imagen 1. Estructura química del azul de metileno (azul básico 9) (Marcano et al., 2018).	5
Imagen 2. Clasificación de materiales dependiendo su energía de banda prohibida Ejemplos: 1) Aislante (1 eV), 2) Semiconductor (1.5 eV-3 eV) y 3) Conductor (5 eV) (Ameta et al., 2018).....	8
Imagen 3. Principio básico de la fotocatalisis (Bora & Mewada et al., 2017).	9
Imagen 4. Representaciones morfológicas del dióxido de titanio: Rutilo, anatasa y brookita (Oluwole et al., 2020).....	10
Imagen 5. Mecanismo de reacción fotocatalítica del TiO ₂ (Chong et al., 2010).....	12
Imagen 6. Esquema representativo de la metodología para la obtención de ZrTiO ₂	15
Imagen 7. Representación del paso de la intensidad de la luz en una celda de Uv-Vis con una muestra de concentración c (Mettler Toledo GmbH et al., 2021).	18
Imagen 8. Esquema representativo de un reactor tubular concéntrico (Ahmed & Haider et al., 2018).	20
Imagen 9. Patrones XRD del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO ₂ -TiO ₂ a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5).	21
Imagen 10. Espectros UV-Vis del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO ₂ -TiO ₂ a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5).....	23

Imagen 11. Espectros de la variación del ancho de banda prohibida (E_g) UV-Vis obtenido mediante el trazado de la función de Kubelka-Munk del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5). 24

Imagen 14. Cambio en la concentración en función del tiempo del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz UV-A..... 29

Imagen 15. Valores de la constante cinética (k) en la degradación del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz UV-A..... 30

Imagen 16. Cambio en la concentración en función del tiempo del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz visible..... 31

Imagen 17. Valores de la constante cinética (k) en la degradación del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz visible..... 32

Imagen 18. Espectros de emisión de fluorescencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5). 34

Índice de tablas

Tabla 1. Tamaño de cristal del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5). 22

Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5). 25

Nomenclatura

Símbolo o abreviatura	Significado
AOP	Procesos de oxidación avanzada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
E_g	Ancho de banda prohibida
MB	Azul de metileno (methylene blue)
Min	Minutos
mL	Mililitros
Nm	Nanómetros
PL	Fotoluminiscencia (photoluminescence)
TiO₂	Dióxido de titanio
Ti (P)	Titanio puro
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TMAH	Hidróxido de tetrametilamonio
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

W/O	Agua/aceite (water/oil)
XRD	Difracción de rayos X
ZrO₂	Dióxido de Zirconio
Zr-Ti (C)	Serie Zirconio-Titanio (Concentración)
ZrO₂-TiO₂	Dióxido de titanio con dióxido de Zirconio (nanocompuesto)

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

La contaminación del agua es un problema que ha estado presente durante varios años, principalmente por factores de urbanización, industrialización y producción agrícola, siendo estos los responsables del uso desmedido del agua y producción de diferentes contaminantes, provocando daños severos en el medio ambiente y salud humana (Morin-Crini et al., 2022; Souza et al., 2021). La industria textil es considerada como una de las principales contaminadoras de las reservas de aguas superficiales y subterráneas, debido a que utiliza una enorme cantidad de este vital líquido en sus diferentes procesos, por ejemplo, solo para la fabricación de 8000 kg de tela se utilizan alrededor de 1.6 millones de litros de agua por día, sin tomar en cuenta otros procesos que requieren agua (Khandare & Govindwar et al., 2015). Además, es responsable de la liberación de diferentes sustancias químicas como tensioactivos, ácidos, bases, metales pesados, sales, emulsionantes, agentes dispersantes, niveladores, pero principalmente colorantes disueltos (Sharma et al., 2021). En el caso particular de los colorantes se ha demostrado que a pesar de que son de naturaleza orgánica, pueden generar problemas en el medio ambiente como el impedimento de la penetración de la luz en el agua, lo cual disminuye la actividad fotosintética de las plantas e incluso provocar daños cancerígenos en los seres humanos (Ahmadi et al., 2022; Sharma et al., 2021). Por lo tanto, la eliminación de estos colorantes y otros contaminantes orgánicos presentes en el agua es de suma importancia (Bora & Mewada et al., 2017; Khandare & Govindwar et al., 2015).

1.2. Contaminación del agua por colorantes

Un colorante es una sustancia química que tiene la capacidad de absorber determinadas longitudes de onda en el espectro visible y además puede transferir el color en el medio que se aplique; tiene tres grupos químicos presentes en su estructura molecular, los cuales son los grupos cromóforos, auxocromos y auxiliares (Marcano et al., 2018). El grupo cromóforo es el sitio activo del colorante, el cual da la propiedad de absorber la radiación en el espectro visible, esta parte cromófora puede tener otros grupos de átomos dependiendo el tipo de

colorante, dentro de los más comunes se encuentran: nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonilo ($-\text{C}=\text{S}$), carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) y alquenos ($-\text{C}=\text{C}-$) (Benkhaya et al., 2020), por otro lado, los grupos auxóchromos se conjugan con los grupos cromóforos, esta unión aumenta la intensidad del color (valor tintóreo) y la sustentividad (capacidad de un colorante de fijarse al tejido), algunos ejemplos de estos grupos son: OH (hidroxi), NHMe (metilamino), Nme₂ (dimetilamino), OR (alcoxi), Cl, Br, I, (halógenos) y por último, los grupos auxiliares tienen la función de fijar los colorantes al material a teñir o bien hacerlos solubles en el medio que se utilice para poder transferir el color y además intervienen en las características cromáticas del colorante que a su vez influye sobre la coloración final del material teñido (Marcano et al., 2018).

Los colorantes se pueden clasificar en dos tipos: naturales y sintéticos, anteriormente los colorantes naturales se podían obtener de materias primas de origen vegetal, es decir, de plantas como soldaduras, remolachas, rubia e índigo; o bien de origen animal, ya sea de los moluscos o cochinillas y se consideran biodegradables por lo que tienen un menor impacto en el medio ambiente (Amalina et al., 2022; Benkhaya et al., 2020; Selvaraj et al., 2021); sin embargo, estos están siendo reemplazados por los sintéticos debido a las necesidades actuales de la industria textil ya que se requieren colorantes más estables y duraderos (Ahmadi et al., 2022; Amalina et al., 2022), los colorantes sintéticos se dividen en (Amalina et al., 2022):

- Aniónicos: Incluyen colorantes directos, reactivos y ácidos.
- Catiónicos: Incluyen colorantes dispersos y básicos.

Colorantes directos: Principalmente se usan para teñir lana y seda, tienen una deficiencia de fijación y por ello se requieren temperaturas altas durante los procesos de teñido que van desde 79.4°C y 93.3°C, sin embargo, el uso de estos colorantes se debe a que son económicos. Tomando en cuenta el grupo cromóforo que los compone, algunos ejemplos son (Marcano et al., 2018; Sharma et al., 2021):

- Azo: Azul directo 1.
- Ftalocianina: Azul directo 86.
- Trifenodioxazina: Azul directo 106.

Colorantes reactivos: Se usan para teñir algodón y lana, debido a su característica aniónica, tienen buena fijación a las fibras por medio de enlaces covalentes. Tomando en cuenta el grupo cromóforo que los compone, algunos ejemplos son (Marcano et al., 2018; Sharma et al., 2021):

- Azo: Reactivo rojo 3.
- Antraquinona: Reactivo azul 19.

Colorantes ácidos: Se utilizan para teñir lana, algodón y nailon, se consideran ácidos porque el proceso de teñido se lleva a cabo con valores de pH que van de 2 a 6 en solución acuosa. Tomando en cuenta el grupo cromóforo que los compone, algunos ejemplos son (Marcano et al., 2018; Sharma et al., 2021):

- Azo: Rojo ácido 27.
- Antraquinona: Azul ácido 25.
- Difenilamina: Marrón ácido 13 y azul ácido 9.

Colorantes dispersos: Se utilizan para teñir poliéster o acetato de celulosa por medio de la absorción de los vapores del colorante en las fibras y esto se debe a que son insolubles en agua. Tomando en cuenta el grupo cromóforo que los compone, algunos ejemplos son (Marcano et al., 2018; Sharma et al., 2021):

- Azo: Naranja disperso 30.
- Antraquinona: Violeta disperso 1.
- Nitrodifenilamina: Amarillo disperso 26.

Colorantes básicos: Se usan principalmente para teñir algodón y seda, una de las características principales de estos colorantes son la intensidad y el brillo que presentan, por lo regular se comercializan en forma de sales (cloruros) y oxalatos. Tomando en cuenta el grupo cromóforo que los compone, algunos ejemplos son (Marcano et al., 2018; Sharma et al., 2021):

- Difenilmetano: Amarillo básico 2 (auramina0).
- Triarilmetano: Verde básico 4 (verde malaquita).
- Oxazina: Azul básico 12 (nilo azul).

- Xanteno: Básico violeta 10 (rodamina B).
- Tiazina: Azul básico 9 (azul de metileno).

Si bien se mencionó anteriormente, los colorantes clasificados se utilizan en la industria textil para teñir lana, algodón, seda, etc., pero durante esos procesos existen pérdidas significativas de los mismos y tienden a ser liberados en aguas residuales (Selvaraj et al., 2021; Sharma et al., 2021), las cuales a su vez caen en aguas limpias, contaminándolas y provocando daños irreversibles en el medio ambiente y salud humana. La preocupación principal sobre este tema es que los colorantes tienen una alta resistencia térmica y óptica, lo cual les permite estar en el agua por mucho tiempo y sin presentar cambios, por lo que pueden ser tóxicos para la flora y fauna acuática (Ahmadi et al., 2022; Selvaraj et al., 2021), por ejemplo, obstaculizan el proceso fotosintético en las plantas afectando así a grupos de animales que se alimentan de éstas y trae como consecuencia un desequilibrio en la cadena alimenticia (Ahmadi et al., 2022; Sharma et al., 2021); por otro lado, en la salud pública los colorantes pueden provocar problemas como alergias, náuseas, sudoración, dificultad para respirar, dolor de cabeza, presión alta y además son sustancias cancerígenas (Kadhom et al., 2020).

Dentro de los colorantes más utilizados en la industria textil se encuentra el azul de metileno (azul básico 9), el cual forma parte del grupo tiazina y es un colorante catiónico básico ya que se disocia en un catión y un anión de cloruro en solución acuosa, además no es muy estable y se descompone a temperaturas superiores a los 85°C; se utiliza ampliamente para teñir el cabello, algodón, papel y seda, pero igual tiene otras aplicaciones en medicina como antiséptico tópico para mucosas y para combatir la cianosis, o bien, se usa en tinciones biológicas y como indicador en procesos de óxido-reducción (Marcano et al., 2018; Miraboutalebi et al., 2017; Sharma et al., 2021). Cuando este colorante llega a contaminar el agua, provoca los problemas ambientales antes mencionados y además si se tiene una exposición prolongada al mismo, puede generar problemas de salud como irritación en la piel y ojos, náuseas, aceleración de los latidos del corazón, dificultad para respirar y confusión mental (de Oliveira et al., 2023).

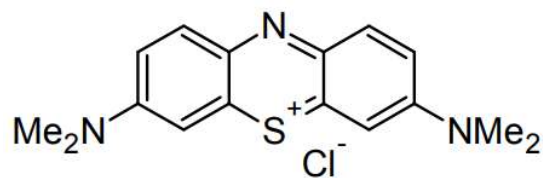


Imagen 1. Estructura química del azul de metileno (azul básico 9) (Marcano et al., 2018).

Para disminuir la contaminación de azul de metileno, se han estudiado y aplicado diferentes técnicas de descontaminación como filtración, ultrafiltración, separación magnética, precipitación, eliminación electroquímica, electrocoagulación, adsorción, descomposición ultrasónica, entre otros, sin embargo, estas metodologías no eliminan o mineralizan el contaminante por completo (Amalina et al., 2022; Miraboutalebi et al., 2017); esta capacidad de mineralización se puede lograr con la aplicación de procesos de oxidación avanzada, algunos ejemplos de estas metodologías son: ozonólisis directa, oxidación catalítica o bien fotocátalisis (homogénea y heterogénea), este último es uno de los avances más estudiados recientemente como alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales por el bajo costo operativo que conlleva (Mehrjoui et al., 2015). En conclusión, los AOP, son técnicas prometedoras y eficaces para la eliminación de contaminantes presentes en el agua debido a su capacidad de mineralización de los mismos (Oluwole et al., 2020).

1.3. Justificación

Debido a la necesidad de encontrar nuevas alternativas para mejorar la calidad del agua contaminada por colorantes provenientes de la industria textil, el presente trabajo se enfocará en el estudio de nanocompuestos de ZrO_2 - TiO_2 sintetizados a diferentes concentraciones (0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% y 5% mol) con la finalidad de proponer nuevos materiales compuestos a base de TiO_2 , los cuales mejorarán la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 puro para evitar la rápida recombinación par electrón/hueco lo cual dará como resultado una mejor respuesta del material bajo dos fuentes de irradiación de luz ultravioleta y visible para la degradación de azul de metileno.

1.4.Hipótesis

La obtención de nanomateriales de TiO_2 modificado con diferentes concentraciones de ZrO_2 , mejorarán la eficiencia fotocatalítica para la degradación del colorante azul de metileno utilizada como una molécula modelo.

1.5.Objetivos

General

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de los nanocompuestos ZrO_2 - TiO_2 obtenidos mediante la síntesis de microemulsión inversa.

Específicos

- Obtener nanocompuestos de ZrO_2 - TiO_2 a diferentes concentraciones de (0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% y 5% mol) por medio de síntesis de microemulsión inversa.
- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los nanocompuestos obtenidos con técnicas de caracterización como: XRD, BET, PL, UV-Vis en polvo y TEM.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos obtenidos por medio de la degradación de azul de metileno como molécula modelo.
- Comparar la eficiencia de degradación utilizando dos fuentes de irradiación de luz ultravioleta y visible.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea forma parte de los procesos de oxidación avanzada (AOP) por lo que se considera una técnica limpia y respetuosa con el medio ambiente, permite eliminar contaminantes presentes en distintos medios como el agua y el aire. El mecanismo de acción de los AOP consiste en la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilos (OH°) con un electrón desapareado que reacciona de forma activa y fácil con una serie de especies químicas, las cuales de otra forma serían muy complejas de degradar (Ameta et al., 2018), en pocas palabras, destruyen los contaminantes de aguas residuales a un nivel considerable y reducen su toxicidad para convertirlos en constituyentes aceptables, por ejemplo, productos de oxidación termodinámicamente estables como dióxido de carbono, agua y sustancias biodegradables (Ameta et al., 2018; Jahan et al., 2022).

Para entender bien el proceso de fotocatálisis heterogénea primero es necesario conocer qué es un fotocatalizador el cual es una combinación de dos palabras: “foto” que se relaciona con fotón y “catalizador” siendo la definición de una sustancia que acelera una reacción en presencia de energía, por lo tanto se dice que un fotocatalizador es un material que acelera una reacción química en presencia de fotones (energía) y que por medio de la fotoabsorción permanece inalterable durante dicha reacción, todo esto da como resultado un proceso fotocatalítico (Ameta et al., 2018), este proceso se considera una tecnología “verde” de los AOP ya que tiene como propósito ideal utilizar la energía solar disponible de forma natural y el oxígeno presente en el aire y se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión ambiente; dicho proceso tiene aplicaciones como el tratamiento de agua con diferentes tipos de contaminantes y principalmente participa en la eliminación de colorantes (Bora & Mewada et al., 2017).

Para que el proceso de fotocatálisis heterogénea se lleve a cabo, se deben involucrar la luz, un medio de reacción y un fotocatalizador, este último debe ser un semiconductor, el

cual va a actuar como un sustrato catalizador que dará lugar a una reacción química, por lo tanto, es correcto decir que todos los fotocatalizadores son semiconductores, aunque igual es importante recordar que no todos los semiconductores pueden actuar como fotocatalizadores. La clave en un semiconductor es su energía en la banda prohibida o mejor conocida como “band gap”, es decir, esta es la diferencia de energía que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia por lo que esta característica se relaciona con su fotoeficiencia; existen diferentes tipos de materiales dependiendo de la energía de banda prohibida que tengan, estos pueden ser: Aislantes, semiconductores y conductores (Imagen 2) (Ameta et al., 2018).

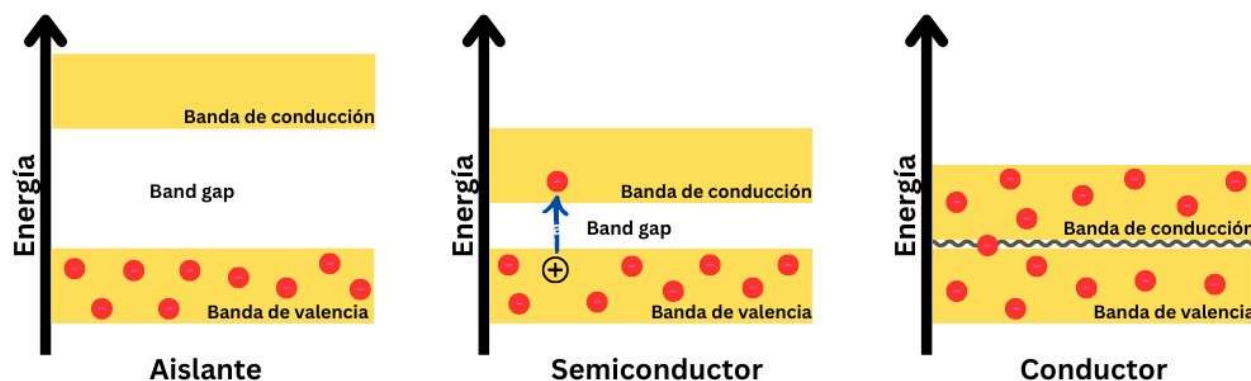


Imagen 2. Clasificación de materiales dependiendo su energía de banda prohibida Ejemplos: 1) Aislante (1 eV), 2) Semiconductor (1.5 eV-3 eV) y 3) Conductor (5 eV) (Ameta et al., 2018).

El mecanismo de reacción de la fotocatalisis heterogénea consiste en irradiar con luz ultravioleta o visible a un fotocatalizador para dar la energía suficiente que hará que los electrones (e^-) de la banda de valencia del semiconductor absorban los fotones, estos electrones serán excitados y saltarán a la banda de conducción dejando huecos (h^+) en la banda de valencia por lo que se llega a un estado de fotoexcitación y se generan pares electrón/hueco; los electrones que se encuentran en la banda de conducción reaccionarán con el oxígeno dando como resultado un ión superóxido ($e^- + O_2 \rightarrow {}^{\circ}O_2^-$) y los huecos que se encuentran en la banda de valencia interactúan con los grupos OH^- lo que genera radicales hidroxilo ($h^+ + OH^- \rightarrow {}^{\circ}OH$), estos últimos reaccionan con el contaminante descomponiendo la molécula orgánica en CO_2 y H_2O (Imagen 3) (Ameta et al., 2018). Cabe recalcar que la fotoeficiencia del fotocatalizador depende de diferentes propiedades: como el tamaño y la forma del cristal, la composición de la fase, la cristalinidad, el área superficial

específica, la presencia de impurezas dopantes, las propiedades texturales o superficiales (Ungureanu et al., 2019).

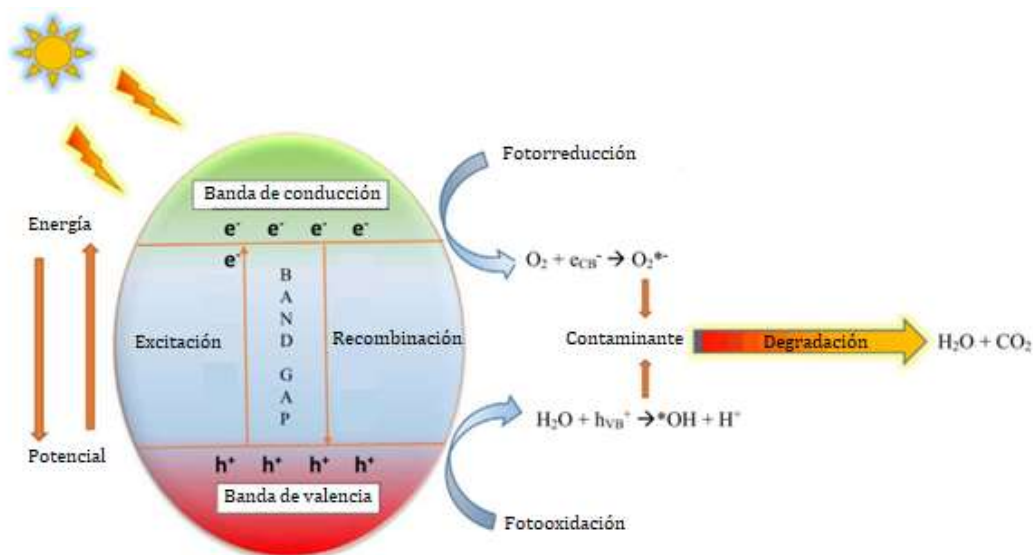


Imagen 3. Principio básico de la fotocatalisis (Bora & Mewada et al., 2017).

La fotocatalisis heterogénea tiene ciertas características que incluyen:

- La degradación de contaminantes produciendo CO₂ y otras sustancias inorgánicas.
- Para que la reacción se lleve a cabo, tiene como requisito la presencia de oxígeno y energía las cuales se pueden obtener del aire y luz solar.
- El proceso de puede dar en condiciones ambientales.

También es importante mencionar que es necesario limitar la recombinación de los pares electrón-hueco en los procesos de fotocatalisis heterogénea porque, si hay recombinación, se disminuye la eficiencia fotocatalítica (Ahmed & Haider et al., 2018; Ungureanu et al., 2019).

2.2 Dióxido titanio (TiO₂)

El estudio del TiO₂ se dio por primera vez en el año de 1972 por Fujishima y Honda K. debido a que realizaron experimentos para la producción hidrógeno por medio de la descomposición del agua a través de la fotocatalisis y energía solar, desde entonces, se convirtió en el catalizador de nanomateriales más estudiado y utilizado en la oxidación y

descontaminación de aguas residuales debido a las propiedades y ventajas que posee ante otros materiales semiconductores fotocatalíticos. El dióxido de titanio puede presentar tres formas polimórficas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica) (Imagen 4). La fase rutilo tiene una banda prohibida de 3 eV y es termodinámicamente estable a alta temperatura, por otro lado la fase anatasa tiene una banda prohibida más ancha que este, siendo de 3.2 eV y es activo solo bajo irradiación de luz UV; cabe resaltar que la fase anatasa es una forma mineral y es la más fotoactiva y se debe a su particular estructura cristalográfica por lo que aumenta los tiempos de recombinación par electrón/hueco dando mayor eficiencia fotocatalítica (Ungureanu et al., 2019).

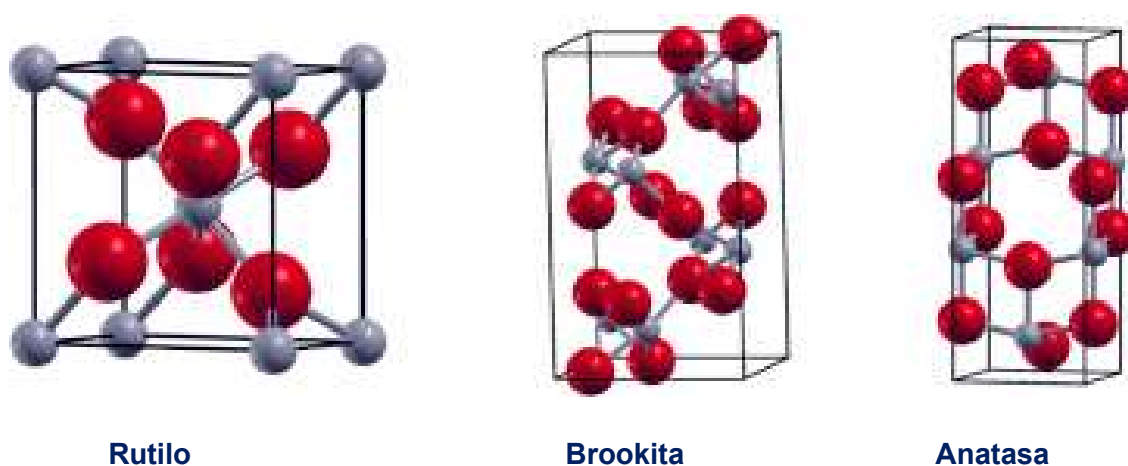


Imagen 4. Representaciones morfológicas del dióxido de titanio: Rutilo, anatasa y brookita (Oluwole et al., 2020).

Dentro de las ventajas tecnológicas que tiene el TiO_2 se pueden destacar (Dong et al., 2015; Ungureanu et al., 2019):

- No es tóxico
- Es biológica y químicamente inerte
- Fotoestable
- Puede ser reutilizable
- Tiene disponibilidad comercial
- Alta transparencia a la luz visible
- Tiene un precio relativamente pequeño y es mucho más barato que otros AOP.

Dentro de las limitantes en el uso de TiO_2 para la degradación fotocatalítica de contaminantes se encuentran (Ungureanu et al., 2019):

- El uso ineficiente de la luz visible
- Baja adsorción de contaminantes orgánicos
- Dificultades en la distribución uniforme de las partículas y en la recuperación de partículas de tamaño nanométrico.
- Recombinación par electrón/hueco.

Uno de los principales inconvenientes con el TiO_2 durante el proceso de fotocátalisis es la recombinación electrón/hueco, la cual consiste en la disipación de energía en forma de calor, por lo que se disminuye su eficiencia y afecta el rendimiento del proceso fotocatalítico; lo que sucede en sí es que hay una ausencia de aceptores de electrones adecuados por lo que trae como consecuencia un desperdicio energía; para ello, el uso de oxígeno como eliminador de electrones excedentes resuelve este problema hasta cierto punto, pero genera otro problema el cual es una fotoeficiencia de baja mineralización (Ahmed & Haider et al., 2018). Para aumentar la fotoeficiencia del TiO_2 se han adoptado varias estrategias para resolver estos problemas que incluyen (Ahmed & Haider et al., 2018; Ungureanu et al., 2019):

- Uso de oxidantes químicos.
- Dopaje y modificación de la superficie del TiO_2 .
- Uso de fotosensibilizadores con TiO_2 .
- Heterouniones de fotocatalizadores para generar nanocompuestos.

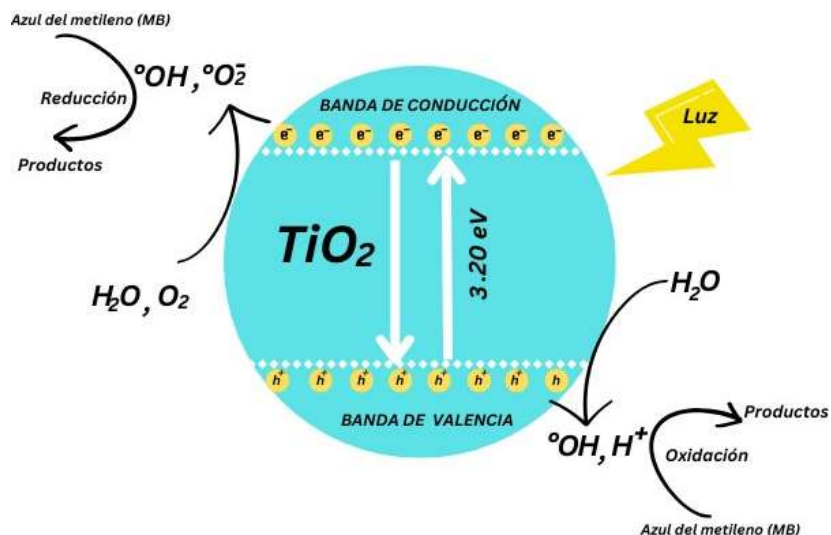


Imagen 5. Mecanismo de reacción fotocatalítica del TiO_2 (Chong et al., 2010).

2.3 Nanocompuestos

Los fotocatalizadores nanocompuestos se utilizan para maximizar la absorción de reactivos y fotones, el mecanismo consiste en ensamblar diferentes semiconductores para construir heteroestructuras con actividad fotocatalítica mejorada bajo luz visible y solar (Bedia et al., 2019; Ungureanu et al., 2019). Por otro lado este tipo de materiales nanoestructurados pueden llegar a promover la separación de pares electrón/hueco fotoexcitados generando varias rutas de transferencia de carga, disminuyendo así la recombinación par electrón/hueco, dicho efecto sinérgico puede compensar las desventajas que tienen los componentes en forma individual, incrementando así la velocidad de reacción (Dong et al., 2015). Esta última mejora es la que se busca en esta propuesta de investigación con un material nanocompuesto de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

2.4 Microemulsión inversa

Uno de los procesos de síntesis que se puede utilizar para obtener nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ es la microemulsión inversa; en un principio una microemulsión es un sistema semitransparente, heterogéneo y dinámicamente casi estable que contiene dos fluidos inmiscibles, generalmente agua y aceite, así como también tensioactivos, normalmente las microemulsiones contienen 4 componentes: agua, hidrocarburo, tensioactivo y cotensioactivo (su adición permite aumentar la cantidad de fase dispersa del líquido), sin

embargo, algunos tensioactivos permiten crear microemulsiones sin añadir cotensioactivos (Guo et al., 2022; Plastinin et al., 2021).

La microemulsión inversa, o bien conocida como “agua en aceite”, es un sistema termodinámicamente estable que consta de micelas inversas ubicadas en el líquido no polar. Las micelas inversas son gotas de agua a nanoescala (1–100 nm) u otro solvente polar cubierto con una monocapa de tensioactivos (capa de micela) y el tamaño de las gotas de agua depende de la relación molar de agua y tensioactivos ($w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Surfactante}]$) durante el proceso de microemulsión inversa (W/O). La polimerización en microemulsión se da por la nucleación de gotitas de líquido a través del monómero, es decir, las gotitas de monómero se transforman directamente en partículas de polímero (diferentes de la polimerización en emulsión), y el rango general de tamaño de partícula es de 50 a 500 nm (Guo et al., 2022).

2.5 Nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

Como se mencionó anteriormente la escasa absorción de luz visible y la rápida recombinación de pares de electrón hueco, pueden limitar las actividades fotocatalíticas del TiO_2 . Para ello, es necesario ampliar la respuesta a la luz visible del TiO_2 , por lo que se puede aplicar heterouniones de iones, donde una variedad de iones metálicos se adhiere del TiO_2 para cambiar su estructura de bandas., estos actúan como trampas, tanto para huecos como para electrones, o bien pueden ser mediadores en la transferencia de carga interfacial (Ungureanu et al., 2019). Estos materiales que se usan en heterouniones con el TiO_2 pueden ser metales nobles, metales no preciosos, elementos no metálicos y iones de óxidos, un ejemplo de los últimos es el dióxido de zirconio, este material tiene la capacidad de modificar la actividad fotocatalítica y la estabilización de la fase anatasa del TiO_2 en altas temperaturas y esto se le atribuye a la captura selectiva de electrones (Bigdeli & Moradi Dehaghi et al., 2018). Cuando se utilizan dos o tres elementos para los nanocompuestos, se puede obtener una adsorción de luz significativamente mejorada en el rango de luz visible y presentar mayores actividades fotocatalíticas del TiO_2 y la actividad fotocatalítica del TiO_2 nanocompuesto con metales está influenciada por la concentración de dicho material (Ungureanu et al., 2019).

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de ZrO_2-TiO_2 por el método de microemulsión inversa

La síntesis de ZrO_2-TiO_2 se llevó a cabo por la técnica de microemulsión inversa en el laboratorio de Nanocatálisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en el proceso se prepararon diferentes concentraciones de dicho nanocompuesto, los cuales fueron de: 0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% y 5% mol respectivamente y además se sintetizó TiO_2 puro con el mismo método de síntesis con la diferencia que se utilizó solo la primera microemulsión y para la fase acuosa se usó agua desionizada, dentro de los reactivos utilizados en este trabajo se encuentran: agua desionizada, n-heptano (Merck), Tritón™ X-100 (Aldrich), Hexanol (Aldrich, 99%), Oxinitrato de Zircornio (IV) hidratado (Aldrich, 99%), Hidróxido de tetrametilamonio TMAH, Isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%), metanol (Aldrich, 99%) e isopropanol (Aldrich, 99%). Para llevar a cabo lo anterior, el procedimiento fue el mismo cambiando cantidades de los reactivos. Todo el procedimiento se puede visualizar en la Imagen 6.

Procedimiento:

- 1.- Para las fases orgánicas, se tomaron n-heptano, tritón y hexanol, se mezclaron durante 45 minutos con constante agitación magnética a temperatura ambiente. Esta mezcla se hizo al doble ya que sirvió para las fases acuosas de las microemulsiones de sal de Zr y TMAH.
- 2.- Para la fase acuosa de la sal de Zr, se pesó una cantidad adecuada de Sal de Zr y se disolvió en agua con constante agitación magnética a temperatura ambiente hasta que se logró obtener una fase homogénea.
- 3.- Para la fase acuosa de TMAH, se midió cierto volumen de TMAH con una micropipeta y se mezcló en agua con constante agitación magnética a temperatura ambiente.
- 4.- Una vez transcurrido el tiempo de agitación de las fases orgánicas, se adicionaron a éstas, las fases acuosas y se mantuvieron con constante agitación magnética durante 45 minutos.
- 5.- Para la fuente de TiO_2 , se preparó una disolución de Isopropóxido de Titanio e isopropanol y se mezcló con agitación magnética.

6.- Se mezclaron las microemulsiones de la sal de Zr y TMAH con constante agitación magnética durante 45 minutos.

7.- Se adicionó gota a gota la fuente de TiO_2 y se dejó en constante agitación magnética durante 48 horas.

8.- Se realizaron lavados con metanol y se dejó secar en el horno durante 24 horas a 100°C .

9.- La muestra se pulverizó y se calcinó durante 4 horas a 500°C .

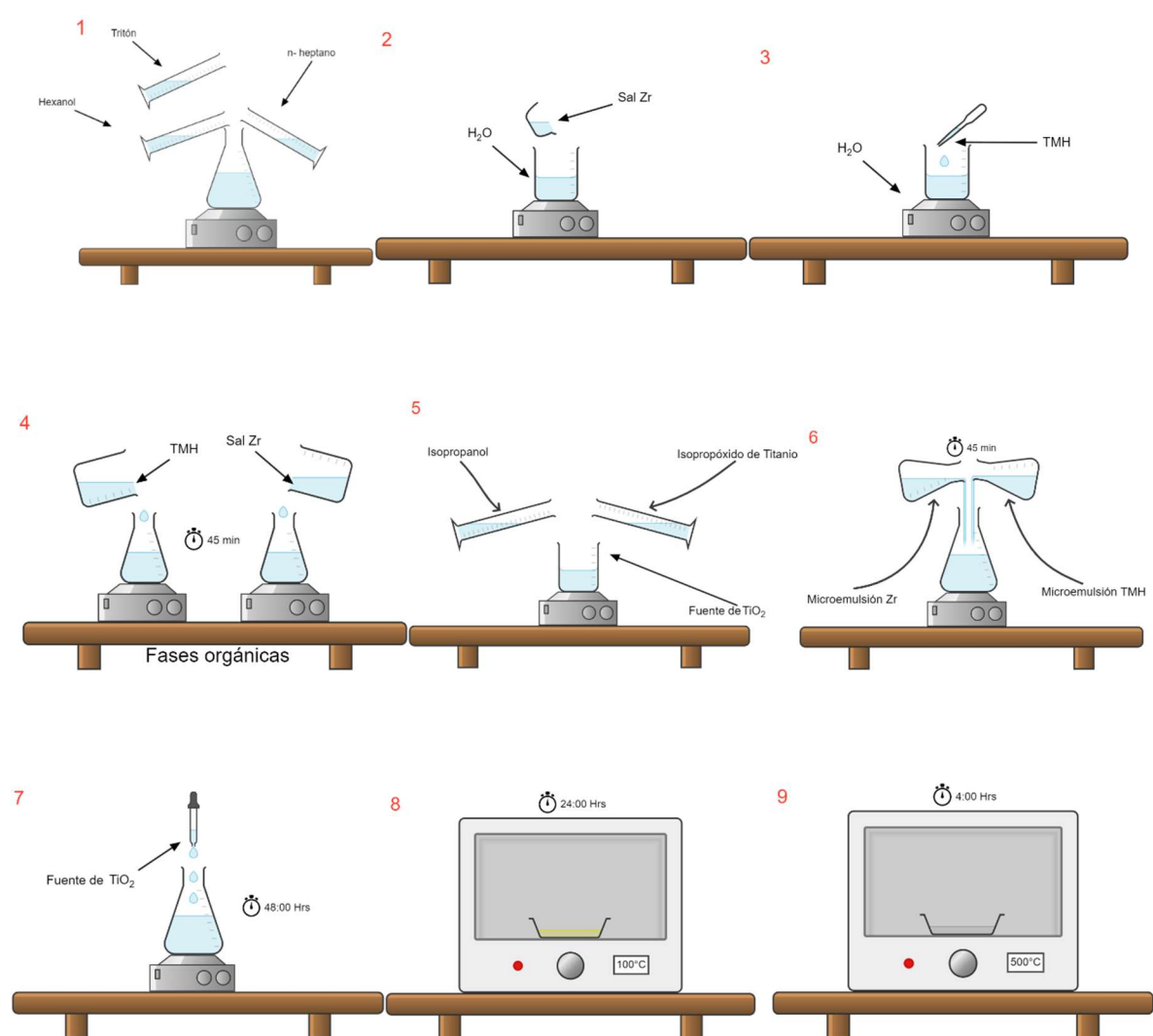


Imagen 6. Esquema representativo de la metodología para la obtención de ZrTiO_2 .

3.2 Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los nanocompuestos obtenidos, se utilizaron los equipos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNyN). Se usaron técnicas de caracterización como: Difracción de rayos X (modelo *PANalytical X'pert Pro MRD*), BET (modelo *TriStar II Surface Area and Porosity Analyser*), espectroscopía de fotolumiscencia PL (modelo Perkin Elmer modelo LS50B), espectroscopía ultravioleta-visible UV-Vis (modelo *Cary 5000 UV-Vis NIR*) y microscopía electrónica de transmisión (TEM; modelo JEOL JEM-2010).

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de caracterización no destructiva que tiene como objetivo de revelar información estructural, orientación de la estructura cristalina, composición química, fases cristalinas y el tamaño de cristal, el fundamento de esta técnica es la incidencia de rayos X en una muestra cristalina, principalmente, para generar un patrón de interferencia constructiva que dará la información del material y para ello es necesario que se cumpla la ecuación de la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos incidentes, d es la distancia interplanar y Θ es el ángulo del haz de los rayos X respecto a los planos (Alderton et al., 2021; Epp et al., 2016). En este trabajo se utilizó un difractómetro de rayos X (modelo *PANalytical X'pert Pro MRD*) para obtener los planos de difracción de los nanocompuestos y además se calculó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde D es el tamaño de cristal, k es la constante dependiente de la forma del cristal con valor de 0.9, λ es la longitud de rayos X con un valor de 0.154 nm, β es el ancho que presenta la reflexión a la mitad de la altura y Θ es el ángulo del haz de los rayos incidentes (Aparicio & Carvajal et al., 2010).

3.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica de caracterización óptica que se aplica en materiales que pueden ser de naturaleza sólida, líquida o gaseosa, y sirve para determinar características de absorbancia, transmitancia y reflectancia. Tiene como fundamento la iluminación de la muestra a estudiar con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda que van en el rango ultravioleta (UV) y visible (VIS) siendo estos de 390 nm a 780 nm (Mettler Toledo GmbH et al., 2021).

El estudio de las propiedades ópticas de los nanocompuestos sintetizados en este trabajo se realizó en un espectrómetro UV-Vis (modelo *Cary 5000 UV-Vis NIR*) en el cual se midió el parámetro de los espectros de reflectancia difusa (DRS) de las muestras y se utilizó el modelo de *Kubelka Munk* para determinar el ancho de banda prohibida donde se consideró que la capa del material sólido es de manera homogénea en la celda del equipo (Jamil et al., 2021; Sun et al., 2014), para ello, se consideran las siguientes ecuaciones:

$$FKM = F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{standard})} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde: FKM es la función de remisión de *Kubelka Munk* ya que $F(R_{\infty})$ es una función de remisión, R_{∞} es la reflectancia del material, K es una constante de absorción y S una constante de dispersión. A partir de esto es posible calcular el valor de banda prohibida del material, cumpliendo la siguiente ecuación:

$$[F(R_{\infty}) hv]^2 = C_2 (hv - E_g) \quad (\text{Ec. 3})$$

Realizando la comparación de la Ec. 3 con la ecuación de la línea recta que se obtiene a partir de la gráfica R_{∞} vs hv (energía del fotón), se obtiene el valor del ancho de banda prohibida (band-gap), mediante la regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida en la gráfica (Jamil et al., 2021; Sun et al., 2014).

Por otro lado, la espectroscopía UV-Vis también permite obtener la concentración de un material en solución acuosa, en este trabajo, se obtuvo dicho valor mediante la ley de

Beer- Lambert, la cual describe el valor de la absorbancia de una sustancia que se encuentra en concentración de partes por millón o concentración molar dada por la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon d c \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde ϵ es la absortividad molar, d el paso de la luz y c la concentración.

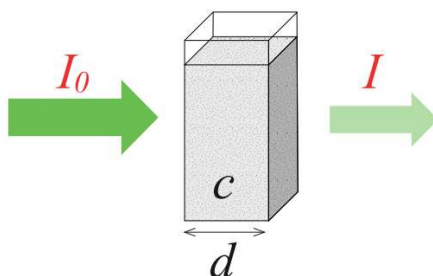


Imagen 7. Representación del paso de la intensidad de la luz en una celda de Uv-Vis con una muestra de concentración c (Mettler Toledo GmbH et al., 2021).

Para obtener el valor de la concentración de la Ec. 4, es necesario obtener el valor de las siguientes ecuaciones:

$$A = -\log (T) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec.6})$$

Donde: La absorbancia (A) se puede resolver una vez obtenida la transmitancia (T) que a su vez se mide dividiendo la intensidad de la luz transmitida en un blanco (I) sobre la intensidad de la luz transmitida en la muestra (I_0) como se puede apreciar en la Imagen 7 (Mettler Toledo GmbH et al., 2021).

3.2.3 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Conocer la superficie de un fotocatalizador es de suma importancia para determinar su actividad fotocatalítica, para ello la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo proporcionar información acerca de la adsorción física de las moléculas de un gas inerte (generalmente se utiliza N_2 a bajas temperaturas) en una superficie sólida, por lo que

este método permite determinar el área superficial, tamaño y volumen de poro, así como la distribución de las partículas (Saberri & Rouhi et al., 2021; Zou et al., 2021).

En el presente trabajo se utilizó la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para conocer el área superficial de los nanocompuestos sintetizados a diferentes concentraciones, además se calculó el volumen y tamaño de poro con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en un equipo BET (modelo *TriStar II Surface Area and Porosity Analyser*) (Villarreal-Rocha et al., 2014).

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización que sirve para obtener información de un material respecto a su morfología, composición química y mezcla de fases, características del material, ordenamiento de los cristales del material y sus defectos en la superficie. El principio de esta técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra para obtener imágenes de resolución atómica, dicha imagen se forma moviendo el haz y procesando la intensidad dispersada en cada posición del haz durante el barrido (Calderón et al., 2020).

3.2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia es un método de caracterización no destructiva ya que no tiene contacto directo con la muestra, tiene como principio la interacción de un haz de luz con cierta longitud de onda con la muestra para que esta la absorba e imparta el exceso de energía de la muestra generando así un proceso de fotoexcitación, este exceso de energía se presenta en la muestra por medio de una emisión de luz llamado fotoluminiscencia, esta técnica permite sondear y estudiar la estructura química de los materiales (4.5: *Espectroscopía de Fotoluminiscencia, Fosforescencia y Fluorescencia*, n.d.; Peters et al., 2022).

La caracterización por espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) en este trabajo se llevó a cabo con el espectrofotómetro (modelo Perkin Elmer modelo LS50B) para determinar los patrones de emisión de luz de los nanocompuestos sintetizados.

3.3 Ensayos de degradación

En este trabajo se utilizó un fotorreactor anular concéntrico con la lámpara en el interior de este (Imagen 8), para los ensayos de degradación se utilizó una solución a 20 ppm de azul de metileno de la cual se tomaban 125 mL de solución en cada prueba por 0.125 mg de fotocatalizador sintetizado. Durante la prueba fotocatalítica, se dejaron 30 min de adsorción del fotocatalizador con el contaminante sin irradiación de luz, posterior a ello se encendió la luz (Ultravioleta o Visible), en el caso de la luz ultravioleta se tomaron muestras cada 10 min y la reacción finalizó una vez eliminado el colorante, por otro lado, en luz visible se tomaron muestras en intervalos de tiempo de 30 min, en este caso, la prueba se finalizó a los 180 min, finalmente las muestras recolectadas se llevaron a centrifugar para sedimentar el catalizador y así poder realizar las mediciones en Uv-Vis.

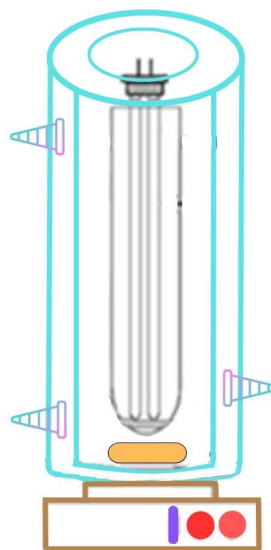


Imagen 8. Esquema representativo de un reactor tubular concéntrico (Ahmed & Haider et al., 2018).

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Análisis cristalográfico por difracción de rayos X (XRD)

Para el análisis cristalográfico de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para obtener los patrones de difracción que se observan en la imagen 9. Para determinar los picos característicos del material de referencia y los nanocompuestos a diferentes concentraciones, se utilizó el programa de PANalytical y se obtuvieron las cartas cristalográficas del TiO_2 (PDF 21-1272) y ZrO_2 (PDF 06-0416), así se determinó la presencia de TiO_2 en los materiales nanocompuestos de la serie Zr-Ti (C).

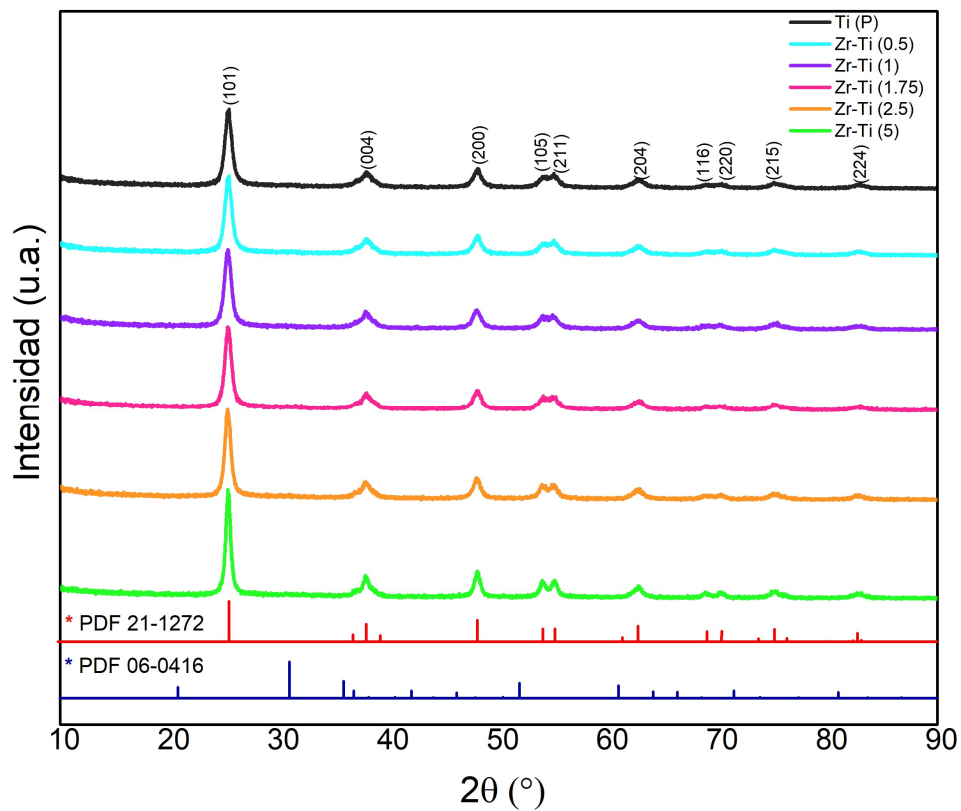


Imagen 9. Patrones XRD del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2 - TiO_2 a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5).

En la Imagen 9 se pueden observar, en todos los difractogramas, el perfilamiento de picos en posicionados en la escala 2θ aproximadamente en 25.35°, 37.91°, 48.10°, 53.99°,

55.03°, 62.84°, 69.15°, 70.36°, 75.06° y 82.79° que de acuerdo a la carta cristalográfica (PDF 21-1272) corresponden a los índices de Miller (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (224) respectivamente, característicos de la fase cristalina anatasa del TiO₂ (Song et al., 2011). De igual manera, en los nanocompuestos de la serie Zr-Ti, se aprecia la ausencia de señales de picos característicos del ZrO₂, lo cual podría deberse a la baja concentración utilizada del ZrO₂ (Song et al., 2011).

Asimismo, se determinó el tamaño promedio de los cristales de los materiales sintetizados aplicando la fórmula de Scherrer (Ec. 8). En la Tabla 1 se puede observar que el material de referencia Ti (P) presenta tamaño de cristal similar (promedio de 10.4 nm) a los nanocompuestos de Zr-Ti (0.5) y Zr-Ti (1), conforme se va adicionando más concentración de ZrO₂ existe un aumento en el tamaño de cristal: 10.9 nm, 12.2 nm y 15.1 nm para Zr-Ti (1.75), Zr-Ti (2.5) y Zr-Ti (5), respectivamente (Yu et al., 1998), aunque esto no afecta la estructura cristalina del material en su fase anatasa ya que el pico característico de todos los materiales sintetizados se ubican en la misma posición (Imagen 9).

Tabla 1. *Tamaño de cristal del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO₂-TiO₂ a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5).*

Material	Tamaño de cristal (nm)
Ti (P)	10.4
Zr-Ti (0.5)	10.4
Zr-Ti (1)	10.5
Zr-Ti (1.75)	10.9
Zr-Ti (2.5)	12.2
Zr-Ti (5)	15.1

4.2 Espectroscopia UV-Vis

Para el estudio de las propiedades ópticas de los nanocompuestos sintetizados, se utilizó espectroscopía UV-Vis para determinar el cambio en el borde de absorción y determinar el ancho de banda prohibida. En la Imagen 10 se puede observar que, los espectros tanto del material de referencia Ti (P) y los nanomateriales de Zr-Ti (C), se encuentran

dominados por la fase anatasa del TiO_2 (Arce-Saldaña et al., 2023). De igual forma se aprecia que existe un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible en los materiales que contienen ZrO_2 respecto al de referencia, lo cual podría ser benéfico para la activación de los materiales con luz visible (Pirzada et al., 2015).

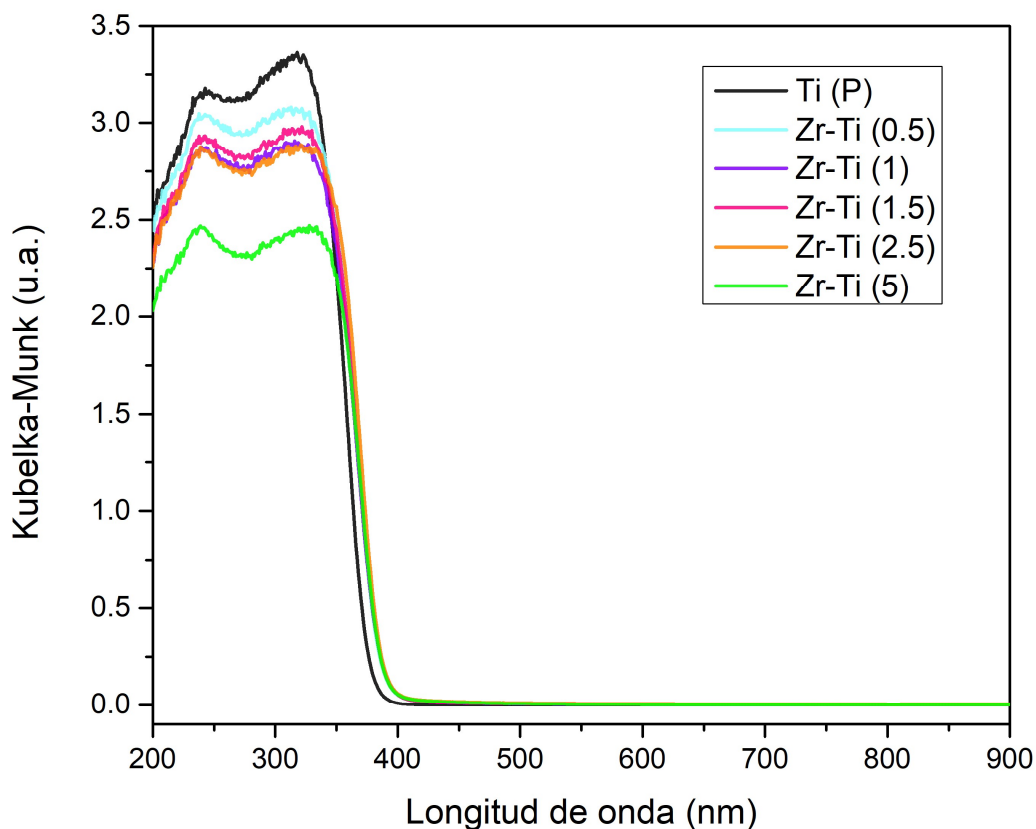


Imagen 10. Espectros UV-Vis del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5).

En la Imagen 11 se pueden apreciar de manera individual los espectros de la brecha de banda de todos los nanomateriales, se puede observar en la gráfica A que el material de referencia Ti (P) tiene un valor de 3.20 eV, el cual coincide con los datos reportados del dióxido de titanio en estado puro (Pirzada et al., 2015; Ungureanu et al., 2019). Como bien se mencionó anteriormente, en el caso de la serie de nanocompuestos de Zr-Ti (C) se observó una diferencia menor en el ancho de banda prohibida (E_g), el valor promedio obtenido fue de 3.02 eV. Estos resultados nos indican que existe una disminución de E_g de los nanomateriales sintetizados respecto al material de referencia Ti (P), aunque entre ellos no existe un cambio significativo. Comparando estos resultados con trabajos anteriormente

reportados de síntesis de materiales fotocatalíticos de ZrO_2-TiO_2 por método sol-gel, se puede asumir que, si influye el método de síntesis ya que el E_g aumenta en función al TiO_2 tomando en cuenta las concentraciones de adición en el material (Pirzada et al., 2015).

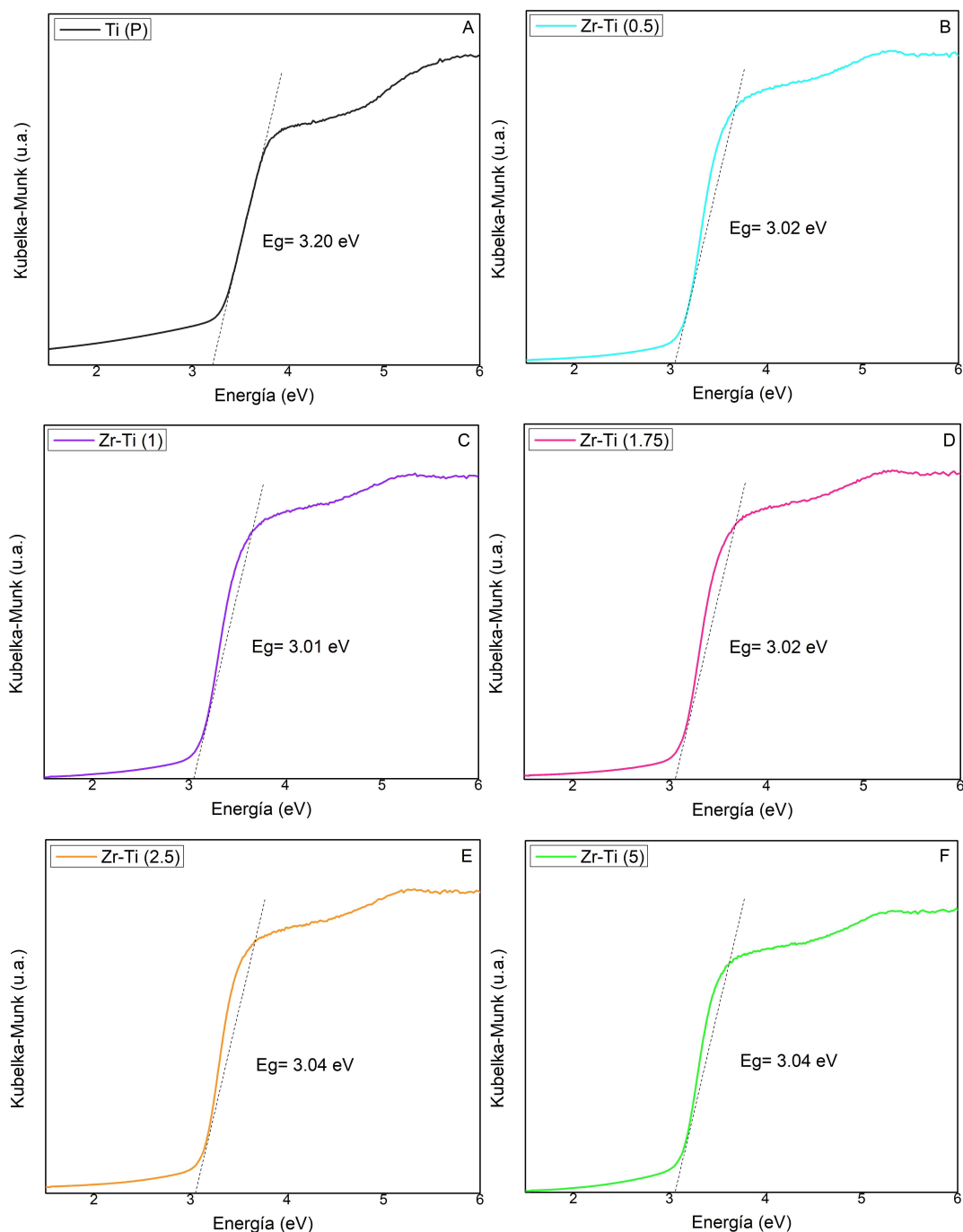


Imagen 11. Espectros de la variación del ancho de banda prohibida (E_g) UV-Vis obtenido mediante el trazado de la función de Kubelka-Munk del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5).

4.3 Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro (BET)

Para determinar el área superficial, volumen de poro y tamaño de poro, se utilizó la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) el cual brindó información de la superficie de los materiales sintetizados y así relacionarlos con el rendimiento de la actividad fotocatalítica del material de referencia Ti (P) y la serie de nanocompuestos Zr-Ti (C), estos resultados se pueden visualizar en la Tabla 2.

Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO₂-TiO₂ a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5).

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Ti (P)	85.1	0.160	7.5
Zr-Ti (0.5)	86.6	0.179	6.4
Zr-Ti (1)	80.7	0.165	6.4
Zr-Ti (1.75)	78.8	0.153	6.0
Zr-Ti (2.5)	77.4	0.160	6.5
Zr-Ti (5)	65.4	0.140	6.9

En los resultados obtenidos se puede observar que los materiales que presentan mayor área superficial BET son el material de referencia Ti (P) y el nanocompuesto de Zr-Ti (0.5) con valores de 85.1 m²/g y 86.6 m²/g, mientras que los nanocompuestos de la serie Zr-Ti (1, 1.75, 2.5 y 5) presentan una disminución de área superficial conforme aumenta la cantidad de dióxido de zirconio con valores correspondientes a 80.7 m²/g, 78.8 m²/g, 77.4 m²/g y 65.4 m²/g, respectivamente. Los nanocompuestos que presentaron mayor volumen de poro fueron los de Zr-Ti (0.5 y 1) con valores de 0.179 cm³/g y 0.165 cm³/g respectivamente, mientras que el material de referencia Ti (P) y el nanocompuesto de Zr-Ti (2.5) tienen el mismo valor siendo de 0.160 cm³/g, finalmente los nanocompuestos de Zr-Ti (1.75 y 5) presentan valores menores de 0.153 cm³/g y 0.140 cm³/g respectivamente. El material de referencia Ti (P) presenta menor tamaño de poro con un valor de 7.5 nm, mientras que los nanocompuestos de Zr-Ti (C) presentan una disminución del tamaño de poro en promedio de 6.44 nm. Estos resultados demuestran que la adición de Zr a Ti provoca un cambio en su superficie, por lo

que la concentración de Zr que se aplique provocará cierta adsorción del contaminante en el material.

4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para observar la distribución y el tamaño de las partículas de los materiales sintetizados se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM), con esta técnica también se calculó la distancia interplanar en un área determinada. Finalmente, se realizó un análisis elemental de los materiales sintetizados.

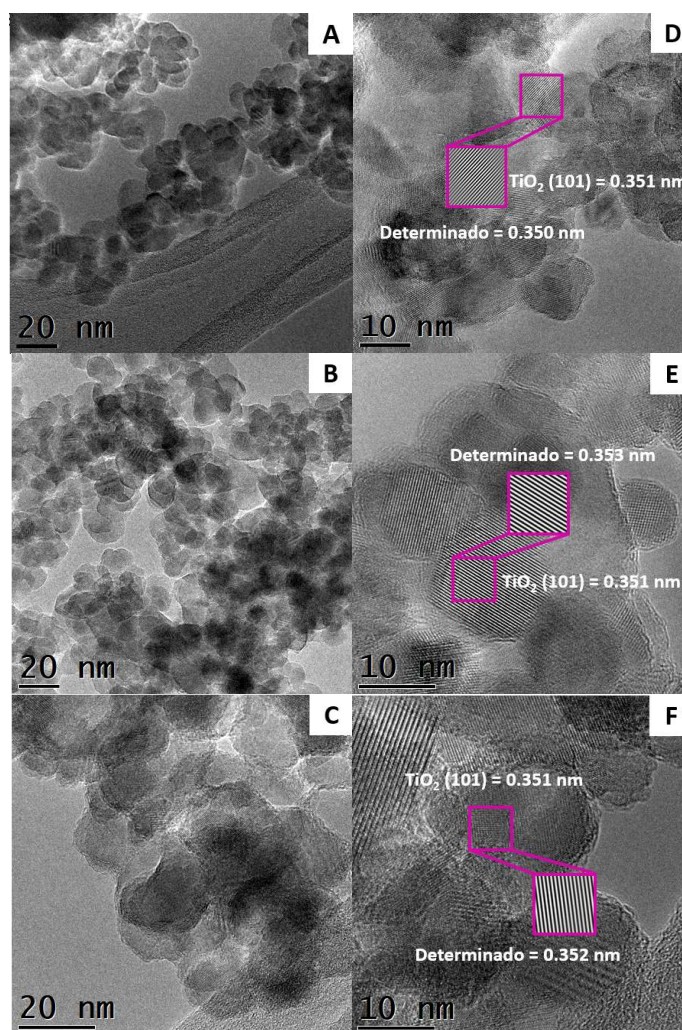


Imagen 12. Micrografías TEM (A, B y C) y distancia interplanar (D, E y F) del material de referencia Ti (P) y los nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (C=1 y 5).

En la Imagen 12 se pueden observar las micrografías TEM correspondientes al material de referencia Ti (P) y los nanocompuestos de Zr-Ti (1 y 5), las imágenes obtenidas demuestran que las nanopartículas presentan forma semiesférica y se encuentran aglomeradas en diferentes espacios, además, se corrobora que tienen el tamaño calculado correspondiente a los datos de la Tabla 1, siendo estos de 10.4 nm para el dióxido de titanio puro y el nanocompuesto de Zr-Ti (1) (Imagen 12A y B, respectivamente) y de 15.1 nm para el Zr-Ti (5) (Imagen 12C). Por otro lado, se calculó la distancia interplanar en un área seleccionada de los materiales, los resultados obtenidos de los nanocompuestos de Zr-Ti (1 y 5) fueron de 0.353 nm y 0.352 nm respectivamente (Imagen 12EF), mientras que el de Ti (P) fue de 0.350 nm (Imagen 12D); comparando los datos de los nanocompuestos con la carta cristalográfica del TiO_2 se determinan que las distancias son correspondientes a la familia de planos (101) de la fase anatasa del TiO_2 debido a la similitud de las mismas, por lo que la concentración de ZrO_2 utilizada en este trabajo no afecta en la estructura cristalina del material del TiO_2 .

En la Imagen 13A-D e Imagen 13E-H se pueden observar las micrografías obtenidas del mapeo elemental realizado a las muestras de los nanocompuestos de Zr-Ti (1 y 5, respectivamente). Donde se puede observar la presencia de Zr en ambos materiales. Asimismo, se aprecia que existe una mayor concentración del Zr en el material nanocompuesto Zr-Ti (5) que en el nanocompuesto Zr-Ti (1). De igual forma se percibe una mayor concentración de O y Ti que de Zr, tal como era de esperar por las cantidades utilizadas de este último elemento. Estos resultados permiten confirmar la presencia del Zr en los materiales sintetizados para este trabajo.

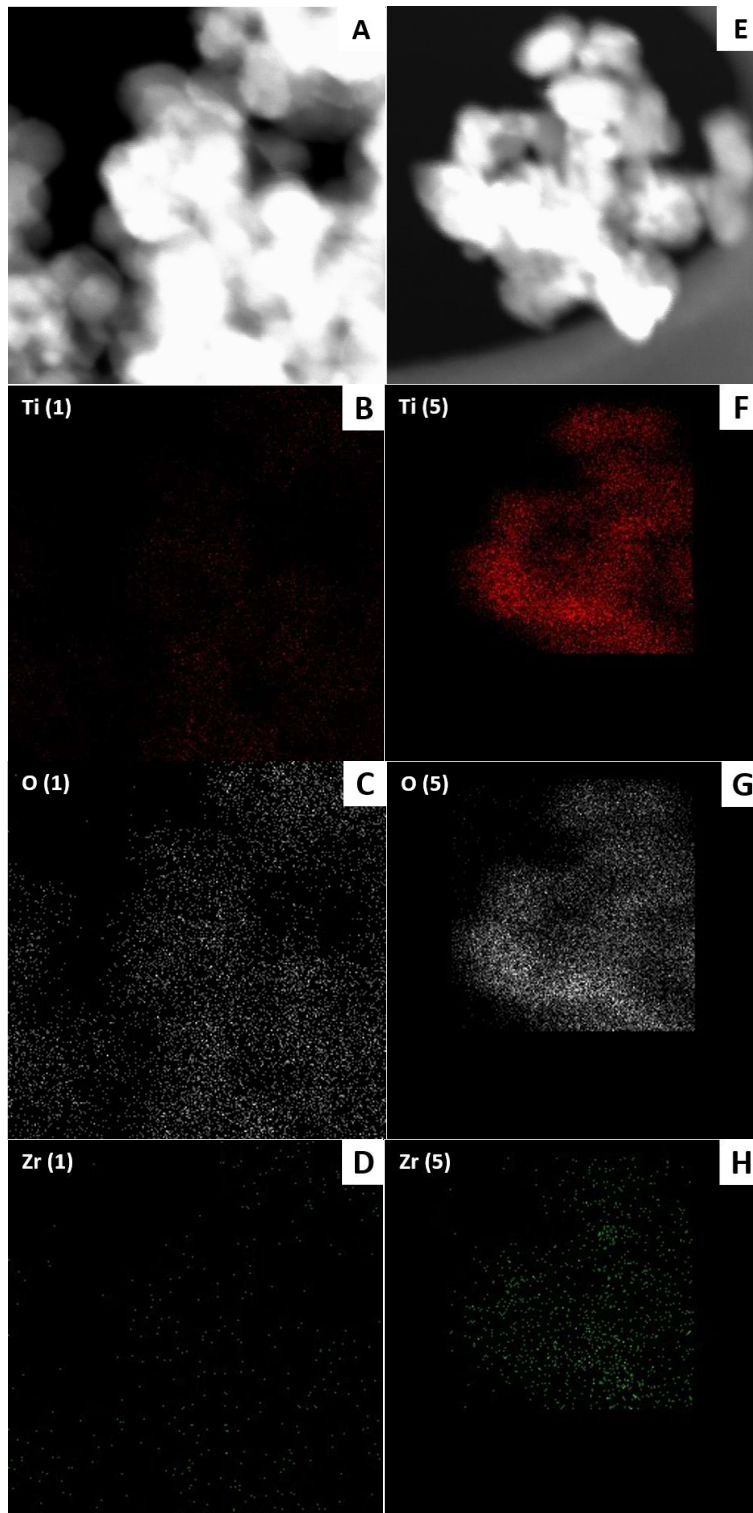


Imagen 13. Micrografía TEM (A y B) y análisis EDX (C, D, E, F, G y H) de los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 (C=1 y 5).

4.5 Actividad fotocatalítica

En la Imagen 14 se pueden observar los perfiles de remoción del MB sin luz (adsorción) y con luz (fotocatálisis) UV-A, así como el efecto directo de la interacción luz-colorante (fotólisis). Donde se aprecia que el efecto de fotólisis es muy bajo (<2 % de descomposición). Asimismo, se puede observar que todos los materiales exhibieron afinidad con la molécula modelo, aunque a distintos niveles. El material de referencia Ti (P) presentó el mayor porcentaje de adsorción siendo este del 80%. Mientras que los nanocompuestos de la serie Zr-Ti (0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5) presentaron menos adsorción (que el TiO₂ puro) con valores de 76%, 65%, 73%, 67% y 67% respectivamente. Dicha afinidad puede estar relacionado tanto con la naturaleza del colorante y de la superficie (naturaleza) de los catalizadores, así como con el área superficial y volumen de poro de los materiales nano compuestos ya que permite que gran cantidad del colorante se quede en la superficie (Saberri & Rouhi et al., 2021; Zou et al., 2021).

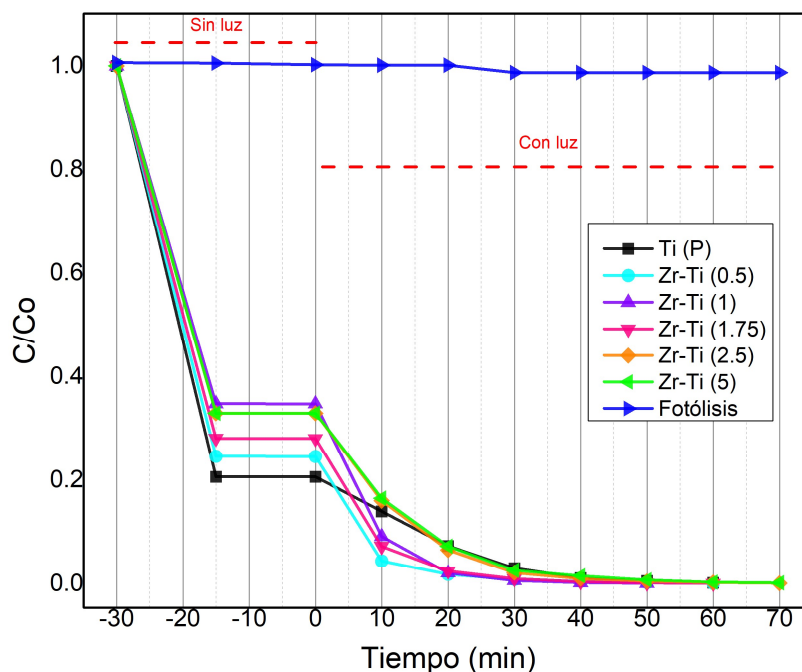


Imagen 14. Cambio en la concentración en función del tiempo del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO₂-TiO₂ a diferentes concentraciones (C=0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5) bajo la irradiación de luz UV-A.

En el caso de los resultados de fotodegradación (zona con luz), se puede observar que una vez encendida la lámpara todos los fotocatalizadores consiguen remover el MB por completo (100%), aunque a distintos tiempos. El material de referencia Ti (P) finalizó a los

60 min, mientras que en los nanocompuestos de la serie Zr-Ti (0.5, 1, 1.75, 2.5 y 5) se observa que degradaron (el 100%) el MB en 60, 50, 60, 70 y 70 min respectivamente. Por lo cual se puede decir que, considerando los efectos de adsorción y fotodegradación, el nanocompuesto de Zr-Ti (1) permite remover de manera más eficiente el colorante azul de metileno. Sin embargo, dicho resultado no significa que este material sea el más fotoactivo. Para determinar la actividad fotocatalítica verdadera de cada uno de los materiales sintetizados, se calculó la constante cinética (k) utilizando el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood (Wu et al., 2006) en una ecuación de pseudo primer orden en cada reacción y estos valores se pueden visualizar en la Imagen 15.

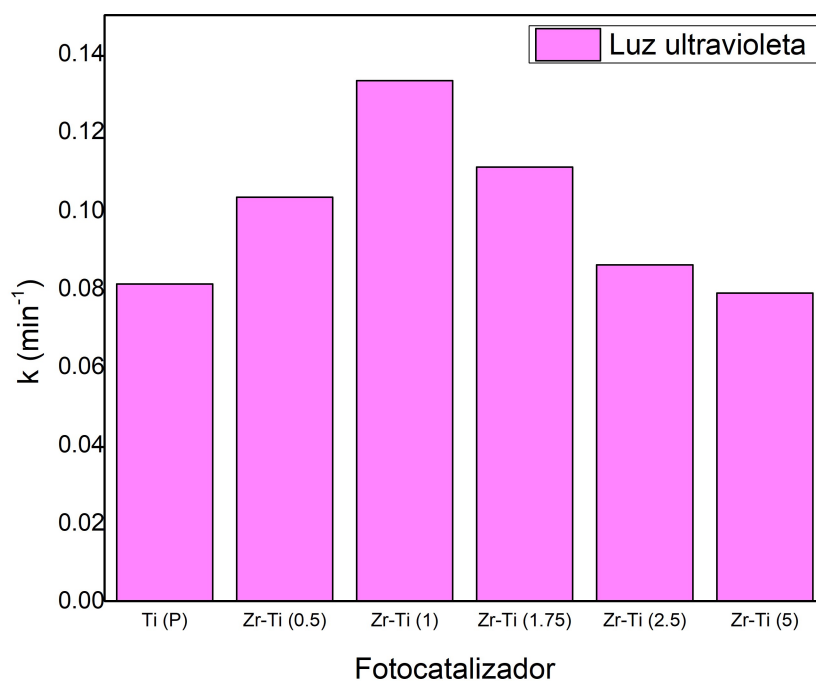


Imagen 15. Valores de la constante cinética (k) en la degradación del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz UV-A.

Los valores obtenidos de la constante cinética (k) demuestran que el nanocompuesto con mayor actividad fotocatalítica fue el Zr-Ti (1) con un valor de k correspondiente a 0.133 min^{-1} , siguiendo los materiales de Zr-Ti (1.75 y 0.5) con valores de 0.111 min^{-1} y 0.104 min^{-1} , respectivamente. También se obtuvieron valores cercanos entre el nanocompuesto de Zr-Ti (2.5) y el material de referencia Ti (P) siendo estos de 0.086 min^{-1} y 0.081 min^{-1} .

Finalmente, el nanocompuesto que presentó menor actividad fotocatalítica fue el de Zr-Ti (5) con un valor de 0.079 min^{-1} . Estos resultados demuestran que los nanocompuestos de la serie Zr-Ti (C), a excepción del material de Zr-Ti (5), presentaron mayor actividad fotocatalítica el Ti (P), en presencia de luz UV. De igual forma es importante destacar que el mejor fotocatalizador nanocompuesto Zr-Ti (1) presentó 1.64 veces mayor fotoactividad que el material de dióxido de titanio puro. Esto indica que una adecuada concentración de ZrO_2 sobre TiO_2 mejora la fotoactividad de los materiales por sí solos (Pirzada et al., 2015).

En la Imagen 16 se pueden observar los perfiles de remoción del MB obtenidos con los fotocatalizadores (adsorción y fotodegradación) y la fotólisis, bajo irradiación de luz visible.

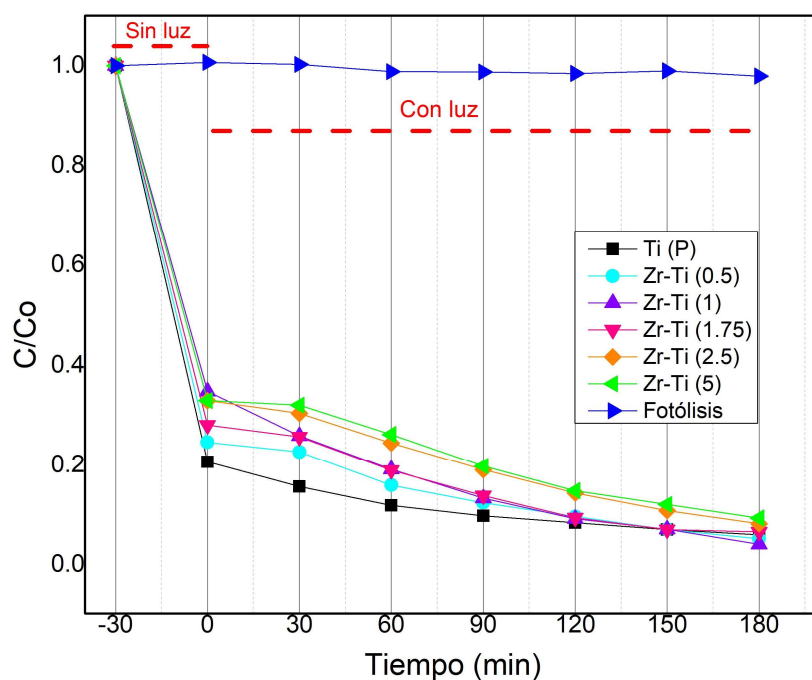


Imagen 16. Cambio en la concentración en función del tiempo del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz visible.

En el caso de los resultados de la prueba de fotólisis se observa, al igual que con luz UV, una nula influencia de la luz visible en la ruptura de la molécula del colorante azul de metileno ($<2\%$). Mientras que los resultados de adsorción (zona sin luz) son prácticamente los mismos que los obtenidos en las pruebas de adsorción realizadas previo al experimento con luz UV (ver Imagen 14), lo que indica la reproducibilidad de los experimentos de

adsorción. Por otro lado, los resultados de fotodegradación del MB se puede observar que el fotocatalizador Zr-Ti (1) presentó mayor porcentaje de remoción (95%) de la molécula modelo en 180 min. Mientras que los materiales Zr-Ti (1.75), Zr-Ti (0.5) y Ti (P) removieron en el orden del 93% empleando el mismo tiempo. Mientras que los materiales Zr-Ti (2.5) y Zr-Ti (5) exhibieron menor remoción (90%) del MB en los 180 min. Para determinar la actividad fotocatalítica verdadera, de cada uno de los materiales sintetizados, se determinó la constante cinética (k) utilizando el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood (Wu et al., 2006) en una ecuación de pseudo primer orden y los valores se pueden visualizar en la Imagen 17.

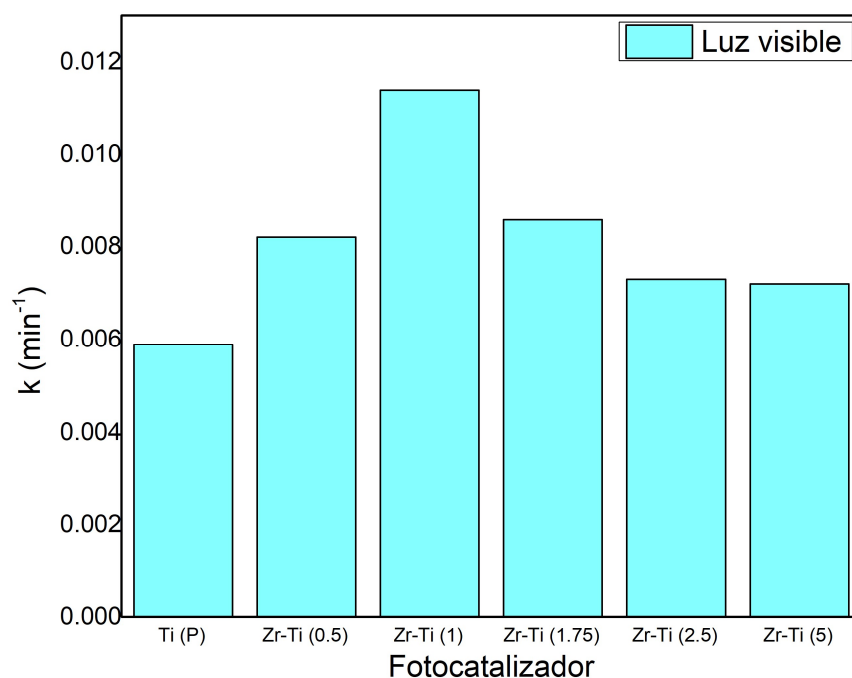


Imagen 17. Valores de la constante cinética (k) en la degradación del azul de metileno (MB) en presencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5) bajo la irradiación de luz visible.

Los valores obtenidos de la constante cinética (k) demuestran que el nanocompuesto con mayor actividad fotocatalítica fue el Zr-Ti (1) con un valor de k correspondiente a 0.011 min^{-1} , seguido de los materiales de Zr-Ti (1.75 y 0.5) con valores de 0.009 min^{-1} y 0.008 min^{-1} , respectivamente. Asimismo, se obtuvieron valores similares (0.007 min^{-1}) para los nanocompuestos de Zr-Ti (2.5) y Zr-Ti (5). Finalmente, el material que presentó menor actividad fotocatalítica fue el dióxido de titanio puro, con un valor de 0.006 min^{-1} . Estos

resultados demuestran que los nanocompuestos de Zr-Ti (C), presentaron mayor actividad fotocatalítica que el material de referencia Ti (P) en presencia de luz visible. Lo que indica que una adecuada modificación de la superficie de la Titania con ZrO_2 mejora la fotoactividad (Pirzada et al., 2015).

Con la finalidad de interpretar la mejora en la actividad fotocatalítica, mostrada por los materiales de la serie Zr-Ti (P) respecto al material de referencia, y considerando que la recombinación del par hueco/electrón es uno de los problemas principales que puede afectar y controlar la actividad, se realizó un estudio de espectroscopía de fotoluminiscencia y los resultados se muestran a continuación.

4.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia del material de referencia Ti (P) y los nanocompuestos de Zr-Ti (C) se pueden observar en la imagen 18A y B bajo excitación con luz UV (365 nm) y luz visible (420 nm). Como se puede observar tanto las muestras de la serie Zr-Ti (C) y el material Ti (P) muestran un espectro de fotoluminiscencia dominado por la desexcitación de la anatasa tanto con UV como con visible. Bajo excitación con luz UV se observa una banda entre los 405-425 nm, característica de las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción de la anatasa. La forma general de los espectros es similar para todas las muestras, aunque la intensidad varía significativamente en función del contenido del dióxido de zirconio. Como se sabe, la intensidad de los espectros es directamente proporcional a la probabilidad de recombinación de especies portadoras de cargas (e^-/h^+). En este sentido, el contacto entre las fases de Zr y Ti facilitarían la separación de las cargas, provocando un aumento en el tiempo de vida media de los pares e^-/h^+ debido a la presencia del ZrO_2 en la superficie del TiO_2 , tal como ha sido reportado previamente (Carp et al., 2004; Lei et al., 2010). Dicho efecto es maximizado con la adición de 1 % mol de ZrO_2 , seguido de 1.75, 0.5, 2.5 y 5% mol de ZrO_2 .

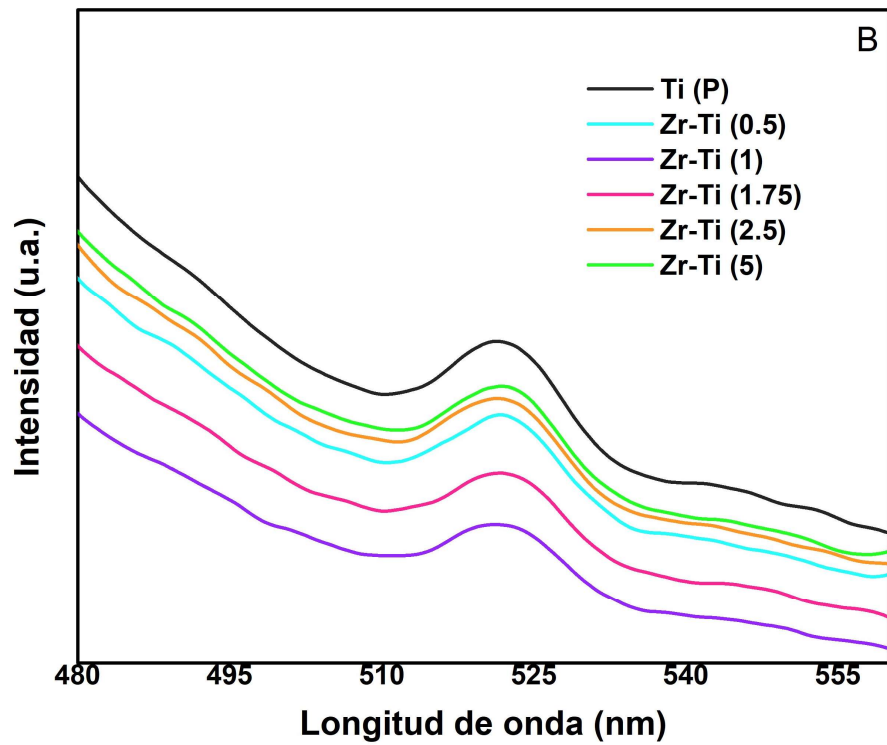
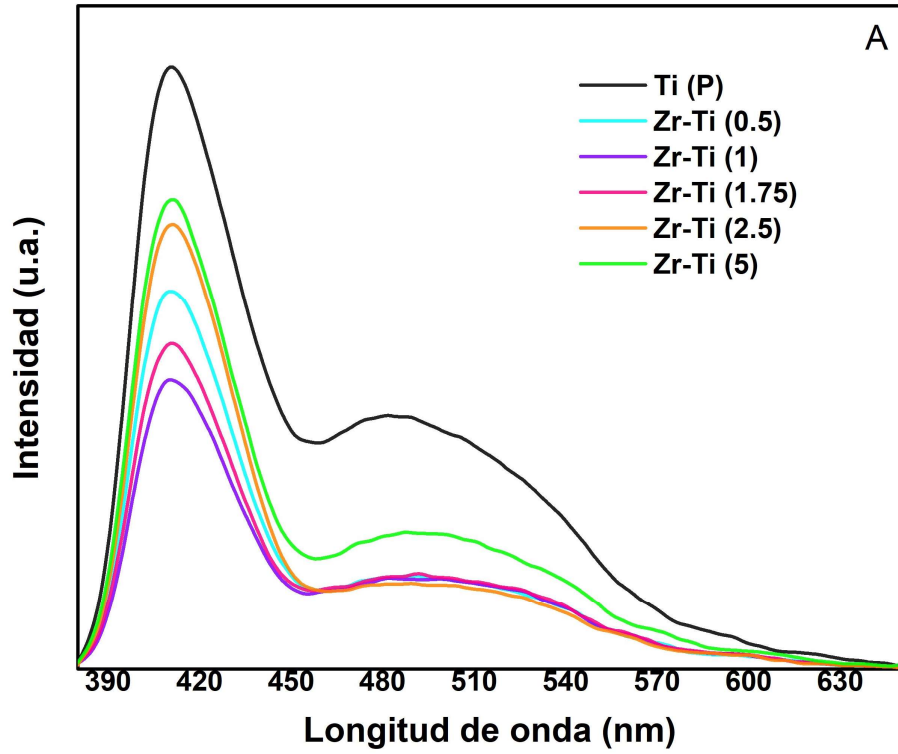


Imagen 18. Espectros de emisión de fluorescencia del Ti (P) como material de referencia y los nanocompuestos de ZrO_2-TiO_2 a diferentes concentraciones ($C=0.5, 1, 1.75, 2.5$ y 5).

Bajo iluminación con luz visible (Imagen 18B), se observa una señal de fotoluminiscencia centrada a 520 nm con todos los materiales. Dicho pico está relacionado con la presencia de defectos superficiales, ubicados (energéticamente) dentro del gap y capaces de absorber la luz visible (Arce-Saldaña et al., 2023; Carp et al., 2004). Al igual que en los resultados obtenidos bajo excitación con luz UV, nuevamente se puede apreciar una correlación clara entre la fotoluminiscencia y la actividad de los materiales, donde el material Zr-Ti (1) es capaz de limitar la recombinación de cargas (de mejor manera) para optimizar su fotoactividad. Por lo tanto, e independientemente de la luz utilizada (UV o visible), se observa una correlación directa entre los efectos de la interacción del ZrO_2 con el TiO_2 y la fotodegradación del contaminante modelo azul de metileno.

Capítulo 5

Conclusiones

Se sintetizaron nanocompuestos de ZrO_2 - TiO_2 a diferentes concentraciones de 0.5%, 1%, 1.75%, 2.5% y 5% por el método de microemulsión inversa con mejora en su actividad fotocatalítica usando TiO_2 puro como material de referencia.

La incorporación de ZrO_2 sobre TiO_2 propició a que existiera una disminución en el ancho de banda prohibida de los nanocompuestos ZrO_2 - TiO_2 de aproximadamente 3.02 eV en comparación del material de referencia de Ti (P).

Los resultados de XRD demostraron que los nanocompuestos de conservan la estructura cristalina en su fase anatasa por lo que no cambia la estructura principal de la fase del TiO_2 .

El nanocompuesto de a 1% molar de ZrO_2 obtuvo el mejor resultado en los ensayos de degradación del colorante azul metileno (MB) en luz ultravioleta y visible.

Los resultados de fotoluminiscencia demostraron que el nanocompuesto de Zr-Ti (1) presentó menor emisión de fotoluminiscencia lo cual indica que es el material con menor tasa de recombinación par electrón/hueco en luz ultravioleta y visible, por lo que tiene mejor actividad fotocatalítica.

5.1 Trabajo a futuro

- ❖ Pruebas de recuperación y reutilización de los nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ para aplicaciones a gran escala.
- ❖ Análisis y evaluación de mineralización del contaminante azul de metileno (MB) en las pruebas de degradación utilizando nanocompuestos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.
- ❖ Pruebas de eliminación de otros contaminantes presentes en aguas residuales de la industria farmacéutica y petrolera con los materiales sintetizados en este trabajo.
- ❖ Modificaciones estructurales para mejorar la actividad fotocatalítica del $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ en base a la aplicación requerida.

Capítulo 6

Referencias

- Ahmadi, A., Hajilou, M., Zavari, S., & Yaghmaei, S. (2022). A comparative review on adsorption and photocatalytic degradation of classified dyes with metal/non-metal-based modification of graphitic carbon nitride nanocomposites: Synthesis, mechanism, and affecting parameters. *Journal of Cleaner Production*, 382(October 2022), 134967. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134967>
- Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29(34). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
- Alderton, D. (2021). X-Ray Diffraction (XRD). *Encyclopedia of Geology*, 520–531. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00178-8>
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review. *Cleaner Waste Systems*, 3(November), 100051. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>
- 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>
- Aparicio, M., & Carvajal, G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología.*, 3(2), 1–11. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062
- Arce-Saldaña, L. A., Caudillo-Flores, U., Sayago-Carro, R., Soto-Herrera, G., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2023). Hydrogen photoproduction using Au promoted ZrO_x-TiO₂ composite catalysts. *Catalysis Today*, 419(March). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114148>

- Bedia, J., Muelas-Ramos, V., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J., & Belver, C. (2019). A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification. *Catalysts*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/catal9010052>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115(March), 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Bigdeli, T., & Moradi Dehaghi, S. (2018). The effect of trace amount of Zr-doped TiO₂ on photocatalytic activity in degradation of organic waste. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 40(3), 274–281. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1300960>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(December 2016), 1393–1421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 13(25), 133–156. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69649>
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- de Oliveira, T. F., de Souza, C. P., Lopes-Moriyama, A. L., & Pereira da Silva, M. L. (2023). In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, 294

(November 2022), 127011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127011>

- Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., Liu, M., Sun, J., & Sun, J. (2015). Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. *RSC Advances*, 5(19), 14610–14630. <https://doi.org/10.1039/c4ra13734e>
- Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Guo, Q., Yin, L., Wang, X., Yuan, J., & Zhang, Q. (2022). An Environmentally Friendly Inverse Microemulsion Method to Synthesize Polyacrylamide. *Materials*, 15(17). <https://doi.org/10.3390/ma15175927>
- Jahan, N., Tahmid, M., Shoronika, A. Z., Fariha, A., Roy, H., Pervez, M. N., Cai, Y., Naddeo, V., & Islam, M. S. (2022). A Comprehensive Review on the Sustainable Treatment of Textile Wastewater: Zero Liquid Discharge and Resource Recovery Perspectives. *Sustainability (Switzerland)*, 14(22), 1–38. <https://doi.org/10.3390/su142215398>
- Jamil, H., Dildar, I. M., Ilyas, U., Hashmi, J. Z., Shaukat, S., Sarwar, M. N., & Khaleeq-ur-Rahman, M. (2021). Microstructural and Optical study of polycrystalline manganese oxide films using Kubelka-Munk function. *Thin Solid Films*, 732(November 2019), 138796. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138796>
- Kadhom, M., Albayati, N., Alalwan, H., & Al-Furaiji, M. (2020). Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16(January), 100259. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100259>
- Khandare, R. V., & Govindwar, S. P. (2015). Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 33(8), 1697–1714. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.09.003>
- Lei, Y., Wang, G., Song, S., Fan, W., Pang, M., Tang, J., & Zhang, H. (2010). Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties. *Dalton Transactions*,

39(13), 3273–3278. <https://doi.org/10.1039/b922126c>

Marcano, D. (2018). Introducción a la Química de los Colorantes. In Colección Divulgación Científica y Tecnológica.

Mehrjouei, M., Müller, S., & Möller, D. (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.112>

Mettler Toledo GmbH. (2021). UV / VIS Spectrophotometry. Mettler-Toledo International, 56. <https://www.mt.com/es/es/home/library/guides/laboratory-division/1/uvvis-spectrophotometry-guide-applications-fundamentals.html>

Miraboutalebi, S. M., Nikouzad, S. K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., & McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.010>

Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311–2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>

Oluwole, A. O., Omotola, E. O., & Olatunji, O. S. (2020). Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chemistry*, 14(1), 1–29. <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>

Peters, J. A., Liu, Z., De Siena, M. C., Kanatzidis, M. G., & Wessels, B. W. (2022). Photoluminescence spectroscopy of excitonic emission in CsPbCl₃ perovskite single crystals. *Journal of Luminescence*, 243(November 2021), 118661. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118661>

Pirzada, B. M., Mir, N. A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S., & Muneer, M. (2015). Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂

- nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 193(C), 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.12.005>
- Plastinin, I. V., Burikov, S. A., & Dolenko, T. A. (2021). Laser diagnostics of reverse microemulsions: Influence of the size and shape of reverse micelles on the Raman spectrum on the example of water/AOT/cyclohexane system. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 115153. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115153>
- Saberi, M., & Rouhi, P. (2021). Extension of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model for sorption of gas mixtures on the solid substances. *Fluid Phase Equilibria*, 534, 112968. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112968>
- Selvaraj, V., Swarna Karthika, T., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129195. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>
- Sharma, J., Sharma, S., & Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>
- Song, S., Hong, F., He, Z., Wang, H., Xu, X., & Chen, J. (2011). Influence of zirconium doping on the activities of zirconium and iodine co-doped titanium dioxide in the decolorization of methyl orange under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 257(23), 10101–10108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.146>
- Souza, H. de O., Costa, R. dos S., Quadra, G. R., & Fernandez, M. A. dos S. (2021). Pharmaceutical pollution and sustainable development goals: Going the right way? *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100428>
- Sun, J., Wang, H., Zhang, Y., Zheng, Y., Xu, Z., & Liu, R. (2014). Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu³⁺-doped CaF₂ thin films. *Thin Solid Films*, 562, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.019>

- Ungureanu, N., Biris, S., & Vladut, V. (2019). TiO₂ photocatalyst in wastewater treatment – review. Conference Paper, November, 576–585.
- Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., & Sapag, K. (2014). Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.017>
- Wu, C. H., Chang, H. W., & Chern, J. M. (2006). Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.002>
- Yu, J. C., Lin, J., & Kwok, R. W. M. (1998). Ti_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(26), 5094–5098. <https://doi.org/10.1021/jp980332e>
- Zou, J., Fan, C., Jiang, Y., Liu, X., Zhou, W., Xu, H., & Huang, L. (2021). A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 327(August), 111411. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111411>
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>